



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101365270 B

(45) 授权公告日 2011.02.02

(21) 申请号 200810088626.7

H05B 33/28(2006.01)

(22) 申请日 2008.03.31

H05B 33/08(2006.01)

(30) 优先权数据

2007-205763 2007.08.07 JP

(73) 专利权人 富士施乐株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 堀场幸治 广瀬英一 尾崎忠义

西野洋平 关三枝子 阿形岳

今井彰 佐藤克洋 真下清和

米山博人 石井徹 奥田大辅

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

公司 11127

代理人 丁香兰 谢梅

(51) Int. Cl.

H01L 51/52(2006.01)

H05B 33/14(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1564857 A, 2005.01.12, 全文.

US 2006/0046094 A1, 2006.03.02, 全文.

CN 1898292 A, 2007.01.17, 全文.

审查员 钱丹娜

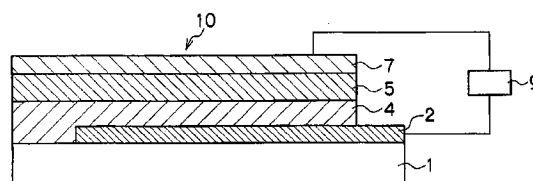
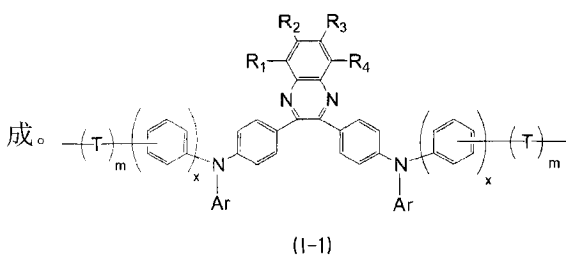
权利要求书 3 页 说明书 74 页 附图 2 页

(54) 发明名称

有机电致发光器件和显示装置

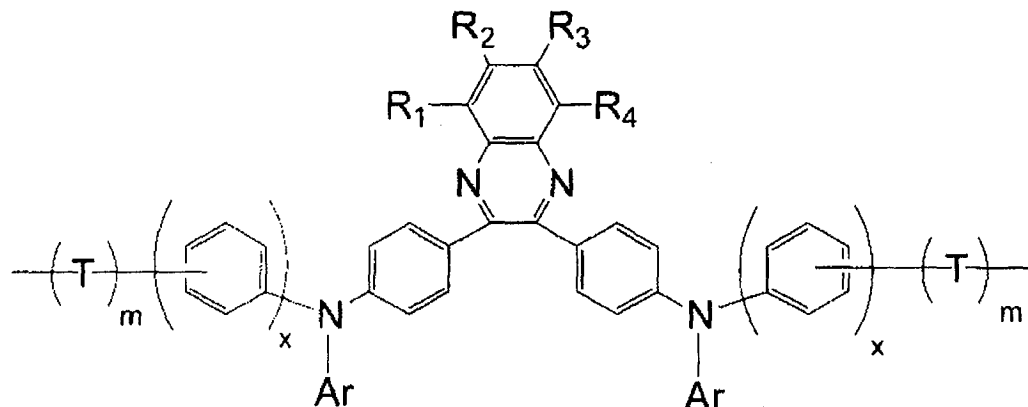
(57) 摘要

本发明提供一种有机电致发光器件和显示装置,该有机电致发光器件包含:由阳极和阴极构成的一对电极,所述电极中的至少一个电极为透明或半透明的;以及夹在所述一对电极之间的一层或一层以上的有机化合物层,其中,所述有机化合物层中的至少一层包含至少一种电荷输送性聚酯,该电荷输送性聚酯由含有至少一种由下式(I-1)所示的结构作为部分结构的重复单元所构成。



1. 一种有机电致发光器件,所述有机电致发光器件包含:由阳极和阴极构成的一对电极,所述电极中的至少一个电极为透明或半透明的;以及夹在所述一对电极之间的一层或一层以上的有机化合物层,

所述有机化合物层中的至少一层包含至少一种电荷输送性聚酯,该电荷输送性聚酯由含有至少一种由下式 (I-1) 所示的结构作为部分结构的重复单元所构成:



(I-1)

在式 (I-1) 中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地表示氢原子、具有取代基或不具有取代基的具有 1~10 个碳原子的单价烃基、具有取代基或不具有取代基的单价苯基、卤原子、具有取代基或不具有取代基的具有 2~10 个芳环的单价多核芳烃基、具有取代基或不具有取代基的具有 2~10 个芳环的单价稠合芳烃基或者具有取代基或不具有取代基的单价芳香族杂环基团; Ar 表示具有取代基或不具有取代基的单价苯基、具有取代基或不具有取代基的具有 2~10 个芳环的单价多核芳烃基、具有取代基或不具有取代基的具有 2~10 个芳环的单价稠合多环芳烃基、具有取代基或不具有取代基的单价芳香族杂环基团或者含有至少一个芳香族杂环的单价芳基; x 表示 1~3 的整数; T 表示具有 1~10 个碳原子的二价直链烃基或者具有 2~10 个碳原子的二价支化烃基, 并且 $-(T)_m-$ 中的 m 表示 0~3 的整数。

2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件, 其中, 所述一层或一层以上的有机化合物层包含选自发光层、电子输送层和电子注入层中的至少一层, 并且所述选自发光层、电子输送层和电子注入层中的至少一层包含至少一种电荷输送性聚酯, 该电荷输送性聚酯由含有至少一种由式 (I-1) 所示的结构作为部分结构的重复单元所构成。

3. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件, 其中, 所述一层或一层以上的有机化合物层包含选自发光层、空穴输送层和空穴注入层中的至少一层, 并且所述选自发光层、空穴输送层和空穴注入层中的至少一层包含至少一种电荷输送性聚酯, 该电荷输送性聚酯由含有至少一种由式 (I-1) 所示的结构作为部分结构的重复单元所构成。

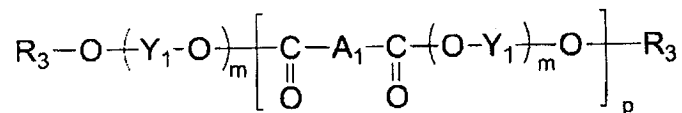
4. 如权利要求 3 所述的有机电致发光器件, 其中, 所述至少一层为包含所述至少一种电荷输送性聚酯的空穴输送层。

5. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件, 其中, 所述一层或一层以上的有机化合物层包含选自发光层、空穴输送层和空穴注入层中的至少一层和选自电子输送层和电子注入层中的至少一层, 并且选自所述发光层、所述空穴输送层、所述空穴注入层、所述电子输送层和所述电子注入层中的至少一层包含至少一种电荷输送性聚酯, 该电荷输送性聚酯由含

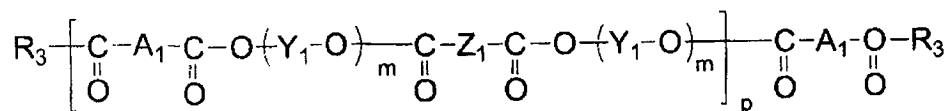
有至少一种由式 (I-1) 所示的结构作为部分结构的重复单元所构成。

6. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件, 其中, 所述一层或一层以上的有机化合物层仅由具有电荷输送功能的发光层构成, 并且所述具有电荷输送功能的发光层包含至少一种电荷输送性聚酯, 该电荷输送性聚酯由含有至少一种由式 (I-1) 所示的结构作为部分结构的重复单元所构成。

7. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件, 其中, 所述由含有至少一种如式 (I-1) 所示的结构作为部分结构的重复单元所构成的电荷输送性聚酯为下式 (II-1) 或 (II-2) 所示的电荷输送性聚酯:



(II-1)



(II-2)

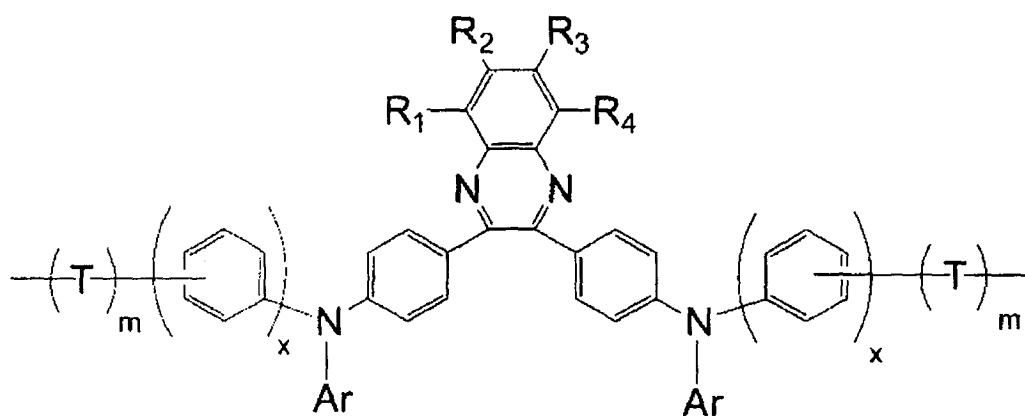
其中, 在式 (II-1) 和 (II-2) 中, A_1 表示至少一种由式 (I-1) 所示的结构; 各 R_3 独立地表示氢原子、 $-O-(Y_1-O)_m-H$ 或 $-O-(Y_1-O)_m-CO-Z_1-CO-OR'$, 其中 R' 表示氢原子、烷基、具有取代基或不具有取代基的芳基或者具有取代基或不具有取代基的芳烷基; Y_1 表示二元醇残基; Z_1 表示二元羧酸残基; $(Y_1-O)_m$ 中的 m 表示 1 ~ 5 的整数; p 表示 5 ~ 5000 的整数。

8. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件, 其中, 所述式 (I-1) 中的 x 为 1。

9. 一种显示装置, 所述显示装置包含:

排列成选自矩阵状和线段状中的至少一种形状的有机电致发光器件, 所述器件包含: 由阳极和阴极构成的一对电极, 所述电极中的至少一个电极为透明或半透明的; 以及夹在所述一对电极之间的一层或一层以上的有机化合物层, 所述有机化合物层中的至少一层包含至少一种电荷输送性聚酯, 该电荷输送性聚酯由含有至少一种由下式 (I-1) 所示的结构作为部分结构的重复单元所构成, 和

驱动所述排列成矩阵状和 / 或线段状的有机电致发光器件的驱动单元, 所述式 (I-1) 为:



(I-1)

在式 (I-1) 中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地表示氢原子、具有取代基或不具有取代基的具有 1 ~ 10 个碳原子的单价烃基、具有取代基或不具有取代基的单价苯基、卤原子、具有取代基或不具有取代基的具有 2 ~ 10 个芳环的单价多核芳烃基、具有取代基或不具有取代基的具有 2 ~ 10 个芳环的单价稠合芳烃基或者具有取代基或不具有取代基的单价芳香族杂环基团; Ar 表示具有取代基或不具有取代基的单价苯基、具有取代基或不具有取代基的具有 2 ~ 10 个芳环的单价多核芳烃基、具有取代基或不具有取代基的具有 2 ~ 10 个芳环的单价稠合多环芳烃基、具有取代基或不具有取代基的单价芳香族杂环基团或者含有至少一个芳香族杂环的单价芳基; x 表示 1 ~ 3 的整数; T 表示具有 1 ~ 10 个碳原子的二价直链烃基或者具有 2 ~ 10 个碳原子的二价支化烃基; 并且 $-(T)_m-$ 中的 m 表示 0 ~ 3 的整数。

10. 如权利要求 9 所述的显示装置, 其中, 所述式 (I-1) 中的 x 为 1。

有机电致发光器件和显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光器件和显示装置。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件因其为具有高可视性和耐冲击性的自发光全固态器件而有望得到广泛应用。当前,尽管主要和广泛使用的是采用无机荧光材料的器件,但是它们具有由于运行必需 50Hz ~ 1000Hz 的 200V 或 200V 以上的交流电压而导致运行成本较高的问题以及亮度不足的问题。另一方面,使用有机化合物的有机电致发光器件的研究最初开始于使用蒽等的单晶,但是膜厚度厚至近 1mm,并且需要 100V 或 100V 以上的驱动电压。因为这个原因,正尝试通过真空沉积法降低膜的厚度(参见,例如,Thin Solid Films, Vol. 94, 171(1982))。

[0003] 这些器件的发光为下述现象:电子从一个电极注入,而空穴从另一个电极注入,由此器件中的荧光材料被激发到高能级,而被激发的荧光材料通过以光的形式发射多余能量而回到基态。

[0004] 另一方面,Tang 等人在 1987 年报道了功能分离型有机电致发光器件,该器件中,通过真空沉积法在透明基板上依次层积了空穴输送性有机低分子量化合物和具有电子输送能力的荧光性有机低分子量化合物的非常薄的薄膜,其中,以约 10V 的低电压能够获得 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 或 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 以上的高亮度(参见,例如,日本特开昭 59-194393 或 Appl. Phys. Lett., Vol. 51, 913(1987))。从那以来,有机电致发光器件的研究和开发一直在活跃地进行。

[0005] 这些具有层积结构的有机电致发光器件具有下述结构:有机荧光材料和电荷输送性有机物(电荷输送材料)层积在电极上,而空穴和电子在电荷输送材料中迁移并相互复合从而发光。可使用的有机荧光材料包括 8-羟基喹啉铝络合物和如香豆素化合物等荧光发射性有机染料。电荷输送性材料的实例包括如 N,N'-二(间甲苯基)N,N'-二苯基联苯胺和 1,1'-二[N,N'-二(对甲苯基)氨基苯基]环己烷等二氨基化合物和 4-(N,N'-二苯基)氨基苯甲醛-N,N'-二苯基脒化合物。

[0006] 为了解决发光器件的热稳定性的问题,报道了使用其中引入了 α -萘基的 N,N'-二(1-萘基)N,N'-二苯基联苯胺的有机电致发光器件(参见,例如,Research and Technology Report of Institute of Electronics, Information and Communication Engineers, OME95-54(1995))和使用星状胺的有机电致发光器件(参见,例如,Proceedings of the 40th Meeting of the Japan Society of Applied Physics, 30a-SZK-14(1993)),通过上述方式,改善了玻璃化转变温度,获得了稳定的无定形玻璃态。

[0007] 另一方面,使用聚合物材料代替小分子化合物的电致发光器件的研究和开发也一直在进行,并且提出了如聚(对苯撑亚乙烯基)等导电性聚合物器件(参见,例如,日本特开平 10-92576 或 Nature, Vol. 357, 477(1992))、在聚磷腈侧链中导入三苯基胺的聚合物器件(参见,例如,Proceedings of the 42nd Symposium on Macromolecules 20J21(1993))、

在空穴输送性聚乙烯基咔唑中混入电子输送性材料和荧光染料的器件（参见，例如，Proceedings of the 38th Meeting of the Japan Society of Applied Physics, 31p-G-12(1991)）。上述“导电性聚合物”指体积电阻率为 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10}$ 的聚合物。

[0008] 对于制造方法，从制造的简化、加工性、大面积化和成本等的观点来看，优选的是涂布法，据报道，可以通过流延法获得器件（参见，例如，Proceedings of the 50th Meeting of the Japan Society of Applied Physics, 29p-ZP-5(1989) 和 Proceedings of the 51st Meeting of the Japan Society of Applied Physics, 28a-PB-7(1990)），但是此器件由于电荷输送性材料相对于溶剂或树脂的溶解性或相容性不好而导致容易结晶，存在制造或性能方面的问题。

发明内容

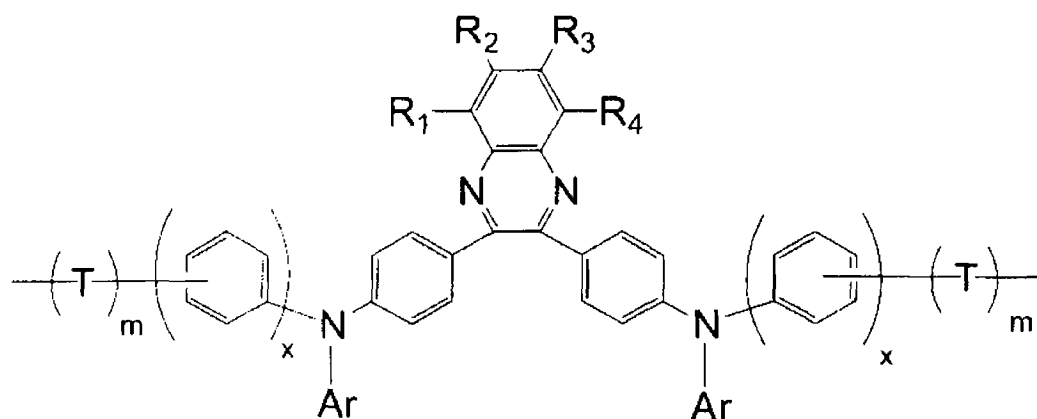
[0009] 本发明的一个目的是提供一种发光强度高、发光效率高、寿命长且制造容易的有机电致发光器件。本发明的另一目的是提供利用上述有机电致发光器件的显示装置。

[0010] 上述目的通过以下方式得以解决。

[0011] 根据本发明的第一方案，提供了一种有机电致发光器件，所述有机电致发光器件包含：由阳极和阴极构成的一对电极，所述电极中的至少一个电极为透明或半透明的；以及夹在所述一对电极之间的一层或一层以上的有机化合物层，

[0012] 其中所述有机化合物层中的至少一层包含至少一种电荷输送性聚酯，该电荷输送性聚酯由含有至少一种由下式 (I-1) 所示的结构作为部分结构的重复单元构成：

[0013]



(I-1)

[0014] 在式 (I-1) 中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地表示氢原子、具有取代基或不具有取代基的具有 1～10 个碳原子的单价烃基、具有取代基或不具有取代基的单价苯基、卤原子、具有取代基或不具有取代基的具有 2～10 个芳环的单价多核芳烃基、具有取代基或不具有取代基的具有 2～10 个芳环的单价稠合芳烃基或者具有取代基或不具有取代基的单价芳香族杂环基团；Ar 表示具有取代基或不具有取代基的单价苯基、具有取代基或不具有取代基的具有 2～10 个芳环的单价多核芳烃基、具有取代基或不具有取代基的具有 2～10 个芳环的单价稠合多环芳烃基、具有取代基或不具有取代基的单价芳香族杂环基团或者含有至少一个芳香族杂环的单价芳基；x 表示 1～3 的整数；T 表示具有 1～10 个碳原子的二价直链烃基或者具有 2～10 个碳原子的二价支化烃基；并且 m 表示 0～3 的整数。

[0015] 根据本发明的第一方案,获得了下述效果:荧光强度高、发光效率高、器件寿命长且制造容易。

[0016] 根据本发明的第二方案,提供了如第一方案中所述的有机电致发光器件,其中,所述一层或一层以上的有机化合物层包含选自发光层、电子输送层和电子注入层中的至少一层,并且所述选自发光层、电子输送层和电子注入层中的至少一层包含至少一种电荷输送性聚酯,该电荷输送性聚酯由含有至少一种由式(I-1)所示的结构作为部分结构的重复单元所构成。

[0017] 根据本发明的第二方案,与其他层构成相比,获得了使制造容易性与发光效率之间取得平衡的效果。

[0018] 根据本发明的第三方案,提供了如第一方案中所述的有机电致发光器件,其中,所述一层或一层以上的有机化合物层包含选自发光层、空穴输送层和空穴注入层中的至少一层,并且所述选自发光层、空穴输送层和空穴注入层中的至少一层包含至少一种电荷输送性聚酯,该电荷输送性聚酯由含有至少一种如式(I-1)所示的结构作为部分结构的重复单元所构成。

[0019] 根据本发明的第三方案,与其他层构成相比,获得了使制造容易性与耐久性之间取得平衡的效果。

[0020] 根据本发明的第四方案,提供了如第三方案中所述的有机电致发光器件,其中,所述至少一层为包含所述至少一种电荷输送性聚酯的空穴输送层。

[0021] 根据本发明的第四方案,与其他层构成相比,获得了使制造容易性与耐久性之间取得平衡的效果。

[0022] 根据本发明的第五方案,提供了如第一方案中所述的有机电致发光器件,其中,所述一层或一层以上的有机化合物层包含选自发光层、空穴输送层和空穴注入层中的至少一层和选自电子输送层和电子注入层中的至少一层,并且选自所述发光层、所述空穴输送层、所述空穴注入层、所述电子输送层和所述电子注入层中的至少一层包含至少一种电荷输送性聚酯,该电荷输送性聚酯由含有至少一种由式(I-1)所示的结构作为部分结构的重复单元所构成。

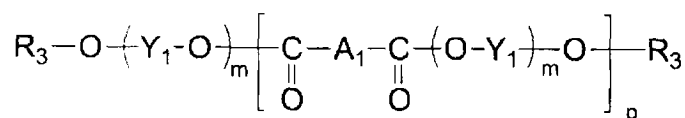
[0023] 根据本发明的第五方案,与其他层构成相比,获得了高发光效率和可以以低电压进行驱动的效果。

[0024] 根据本发明的第六方案,提供了如第一方案中所述的有机电致发光器件,其中,所述一层或一层以上的有机化合物层仅由具有电荷输送功能的发光层构成,并且所述具有电荷输送功能的发光层包含至少一种电荷输送性聚酯,该电荷输送性聚酯由含有至少一种由式(I-1)所示的结构作为部分结构的重复单元所构成。

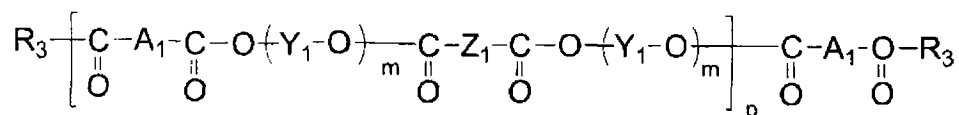
[0025] 根据本发明的第六方案,与其他层构成相比,获得了器件易于大面积化且易于制造的效果。

[0026] 根据本发明的第七方案,提供了如第一方案中所述的有机电致发光器件,其中,所述由含有至少一种由式(I-1)所示的结构作为部分结构的重复单元所构成的电荷输送性聚酯为下式(II-1)或(II-2)所示的电荷输送性聚酯:

[0027]



(II-1)



(II-2)

[0028] 在式 (II-1) 和 (II-2) 中, A_1 表示至少一种由式 (I-1) 所示的结构; Y_1 表示二元醇残基; Z_1 表示二元羧酸残基; m 表示 1 ~ 5 的整数; p 表示 5 ~ 5000 的整数; 各 R_3 独立地表示氢原子、 $-O-(Y_1-O)_m-H$ 和 $-O-(Y_1-O)_m-CO-Z_1-CO-OR'$, 其中 R' 表示氢原子、烷基、具有取代基或不具有取代基的芳基或者具有取代基或不具有取代基的芳烷基, 并且 Y_1 、 Z_1 和 m 具有与上述相同的定义。

[0029] 根据本发明的第七方案, 更有效地获得了发光强度高、发光效率高、器件寿命长且制造容易的效果。

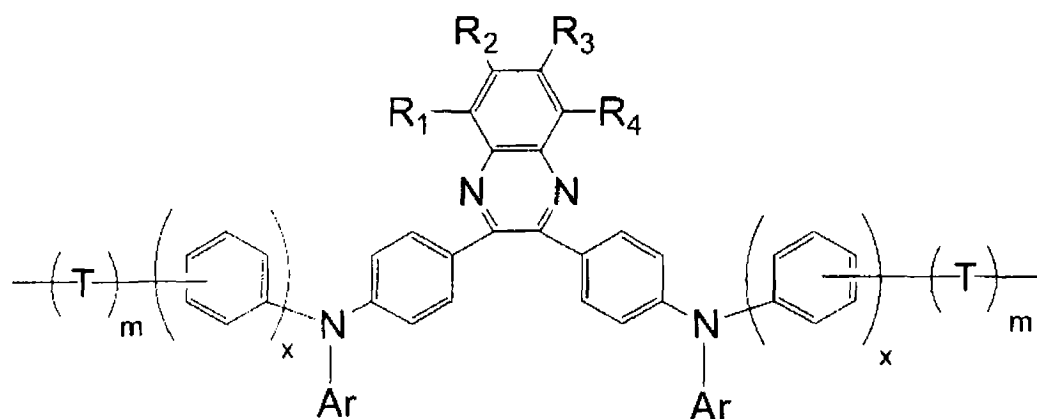
[0030] 根据本发明的第八方案, 提供了如第一方案中所述的有机电致发光器件, 其中, 式 (I-1) 中的 x 表示 1。

[0031] 根据本发明的第九方案, 提供了一种显示装置, 所述显示装置包含:

[0032] 排列成选自矩阵状和线段状中的至少一种形状的有机电致发光器件, 所述器件包含: 由阳极和阴极构成的一对电极, 所述电极中的至少一个电极为透明或半透明的; 以及夹在所述一对电极之间的一层或一层以上的有机化合物层, 所述有机化合物层中的至少一层包含至少一种电荷输送性聚酯, 该电荷输送性聚酯由含有至少一种由下式 (I-1) 所示的结构作为部分结构的重复单元构成, 和

[0033] 驱动所述排列成矩阵状和 / 或线段状的有机电致发光器件的驱动单元。

[0034]



(I-1)

[0035] 其中, 在式 (I-1) 中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地表示氢原子、具有取代基或不具

有取代基的具有 1 ~ 10 个碳原子的单价烃基、具有取代基或不具有取代基的单价苯基、卤原子、具有取代基或不具有取代基的具有 2 ~ 10 个芳环的单价多核芳烃基、具有取代基或不具有取代基的具有 2 ~ 10 个芳环的单价稠合芳烃基或者具有取代基或不具有取代基的单价芳香族杂环基团 ;Ar 表示具有取代基或不具有取代基的单价苯基、具有取代基或不具有取代基的具有 2 ~ 10 个芳环的单价多核芳烃基、具有取代基或不具有取代基的具有 2 ~ 10 个芳环的单价稠合多环芳烃基、具有取代基或不具有取代基的单价芳香族杂环基团或者含有至少一个芳香族杂环的单价芳基 ;x 表示 1 ~ 3 的整数 ;T 表示具有 1 ~ 10 个碳原子的二价直链烃基或者具有 2 ~ 10 个碳原子的二价支化烃基 ;并且 m 表示 0 ~ 3 的整数。

[0036] 根据本发明的第九方案,与其他层构成相比,获得了发光强度高、发光效率高、器件寿命长且制造容易的效果。

[0037] 根据本发明的第十方案,提供了如第九方案中所述的显示装置,其中,式 (I-1) 中的 x 表示 1。

附图说明

[0038] 将根据以下附图对本发明的示例性实施方式进行详细说明,其中 :

[0039] 图 1 为表示一个示例性实施方式中的显示装置的示意图 ;

[0040] 图 2 为表示另一示例性实施方式中的显示装置的示意图 ;

[0041] 图 3 为表示另一示例性实施方式中的显示装置的示意图 ;

[0042] 图 4 为表示另一示例性实施方式中的显示装置的示意图。

具体实施方式

[0043] 下面,参照示例性实施方式对本发明进行详细说明。

[0044] 示例性实施方式中的有机电致发光器件为一种有机电致发光器件,包含 :由阳极和阴极构成的一对电极,所述电极中的至少一个电极为透明或半透明的 ;以及夹在所述一对电极之间的一层或一层以上的有机化合物层,其中所述有机化合物层中的至少一层包含至少一种电荷输送性聚酯,该电荷输送性聚酯由含有至少一种由下式 (I-1) 所示的结构作为部分结构的重复单元构成 (以下有时简称为“电荷输送性聚酯”)。

[0045] 此电荷输送性聚酯除了具有适用于有机电致发光器件的电荷注入性、电荷迁移率、薄膜形成能力和发光特性以外,还具有发光时的热稳定性和保存稳定性。在示例性实施方式中的有机电致发光器件中,所述一层或一层以上的有机化合物层中的至少一层含有所述电荷输送性聚酯,由此增加了发光强度、提高了发光效率并且延长了器件寿命。

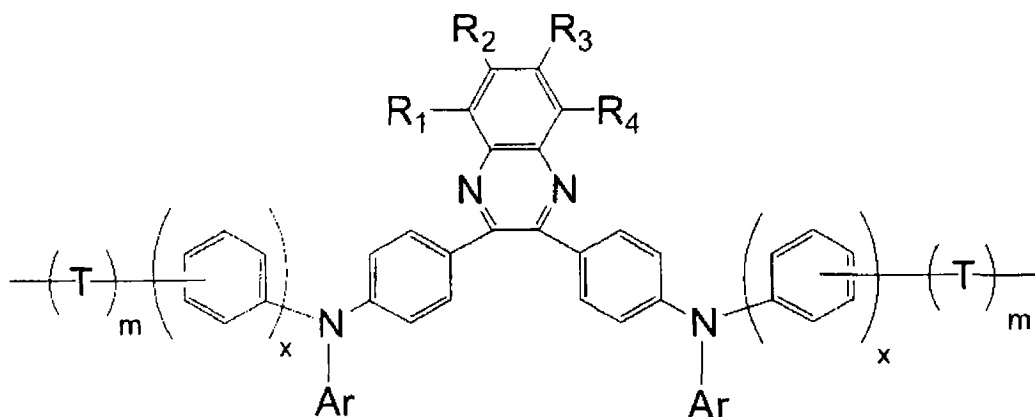
[0046] 通过使用所述电荷输送性聚酯,所述器件能够大面积化且容易制造。另外,所述电荷输送性聚酯在溶剂和树脂中的溶解性以及它们之间的相容性方面也很优异。示例性实施方式中的有机电致发光器件实现了相当高的制造容易性。

[0047] 通过选择所述电荷输送性聚酯的结构,可以赋予所述电荷输送性聚酯以空穴输送能力或电子输送能力。因此,取决于目的,所述电荷输送性聚酯可以用于空穴输送层、发光层、电子输送层等的任意一层。所述电荷输送性聚酯具有高电导率,并且在来自用作电极的 ITO 处的电荷注入性方面表现优异,因此使示例性实施方式中的有机电致发光器件获得了所需特性。

[0048] 下面,首先参照所述电荷输送性聚酯对示例性实施方式进行详细说明。

[0049] 所述电荷输送性聚酯具有含有至少一种由下式 (I-1) 所示的结构作为部分结构的重复单元。

[0050]



(I-1)

[0051] 其中,在式 (I-1) 中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地表示氢原子、具有取代基或不具有取代基的具有 1 ~ 10 个碳原子的单价烷基、具有取代基或不具有取代基的单价苯基、卤原子、具有取代基或不具有取代基的具有 2 ~ 10 个芳环的单价多核芳烃基、具有取代基或不具有取代基的具有 2 ~ 10 个芳环的单价稠合芳烃基或者具有取代基或不具有取代基的单价芳香族杂环基团; Ar 表示具有取代基或不具有取代基的单价苯基、具有取代基或不具有取代基的具有 2 ~ 10 个芳环的单价多核芳烃基、具有取代基或不具有取代基的具有 2 ~ 10 个芳环的单价稠合多环芳烃基、具有取代基或不具有取代基的单价芳香族杂环基团或者含有至少一个芳香族杂环的单价芳基; x 表示 1 ~ 3 的整数; T 表示具有 1 ~ 10 个碳原子的二价直链烃基或者具有 2 ~ 10 个碳原子的二价支化烃基; 并且 m 表示 0 ~ 3 的整数。

[0052] 在式 (I-1) 中,被选择作为 $R_1 \sim R_4$ 的结构 of 烃基可以为直链或支化的。

[0053] 构成直链烃基的碳原子数优选为 1 ~ 8,更优选为 1 ~ 6。

[0054] 另一方面,构成支化烃基的碳原子数优选为 3 ~ 7,更优选为 3 ~ 5。

[0055] 构成被选择作为式 (I-1) 中的 $R_1 \sim R_4$ 和 Ar 的结构的多核芳烃基或稠合芳烃基的芳环数可以为 2 ~ 10,但是在稠合芳烃基中,芳环数优选为 1 ~ 5。

[0056] 在本示例性实施方式中,术语“多核芳烃”、“稠合芳烃”、“芳香族杂环”和“含有芳香族杂环的芳基”的具体定义如下。

[0057] “多核芳烃”为含有两个或两个以上的由碳原子和氢原子所组成的芳环并且所述芳环通过碳碳键相互键合的烃。其具体例包括联苯和三联苯。

[0058] “稠合芳烃”为具有两个或两个以上的由碳原子和氢原子所组成的芳环的烃化合物,其中存在由芳环共享的一对相互键合的邻接碳原子。其具体例包括萘、蒽、苝、菲、花和芴。

[0059] “芳香族杂环”表示还含有除碳和氢以外的一种或多种其他元素的芳环。芳香族杂环的范围包括具有芳环作为取代基的杂环和具有杂环作为取代基的芳环。在杂环中,构成其环骨架的原子数 (N_r) 优选为 5 或 6。环骨架中的碳原子以外的原子 (杂原子) 的种类和数目没有特别的限制。例如,优选使用硫原子、氮原子或氧原子等。环骨架可以含有两种或

两种以上的杂原子和 / 或两个或两个以上的杂原子。尤其是, 优选使用噻吩、吡咯、呋喃或通过用氮原子置换任意上述化合物 3 或 4 位处的碳原子而获得的杂环作为具有五元环结构的杂环, 优选使用吡啶作为具有六元环结构的杂环。所述芳环的范围除苯基以外还包括多核芳烃和稠合芳烃。

[0060] “含有芳香族杂环的芳基”表示在构成骨架的原子团中含有至少一种芳香族杂环的结合基团。

[0061] 所述的芳香族化合物和基团可以具有整体结构共轭或部分结构共轭的结构。从电荷输送效率和发光效率的观点来看, 优选那些结构为整体结构共轭的。

[0062] 可以在被选择作为式 (I-1) 中的各 $R_1 \sim R_4$ 和 Ar 的结构的基团上取代的取代基的实例包括氢原子、烷基、烷氧基、芳基、芳烷基、具有取代基的氨基和卤原子。烷基优选为具有 1 ~ 10 个碳原子的基团, 例如甲基、乙基、丙基或异丙基。烷氧基优选为具有 1 ~ 10 个碳原子的基团, 例如甲氧基、乙氧基、丙氧基或异丙氧基。芳基优选为具有 6 ~ 20 个碳原子的基团, 例如苯基或甲苯基。芳烷基优选为具有 7 ~ 20 个碳原子的基团, 例如苄基或苯乙基。具有取代基的氨基中的取代基的实例包括烷基、芳基和芳烷基, 且其具体例如以上所述。

[0063] 在这些基团中, 从提高电离电位的观点来看, 优选苯基、联苯基、氟原子或三氟甲基作为可以在被选择作为 Ar 的结构的基团上取代的取代基。从降低电离电位的观点来看, 优选具有取代基的氨基 (例如, 三苯基氨基) 或烷氧基 (例如甲氧基) 作为可以在被选择作为 Ar 的结构的基团上取代的取代基。为了进一步改善在溶剂和树脂中的溶解性以及与其相容性, 优选如甲基、己基或辛基等烷基作为可以在被选择作为各 $R_1 \sim R_4$ 的结构的基团上取代的取代基, 更优选的是己基。

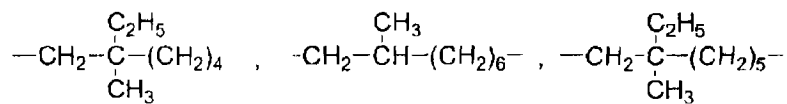
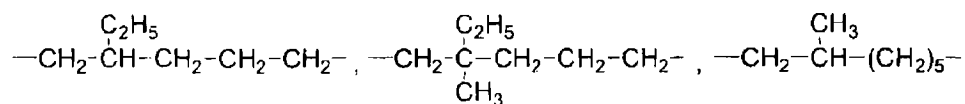
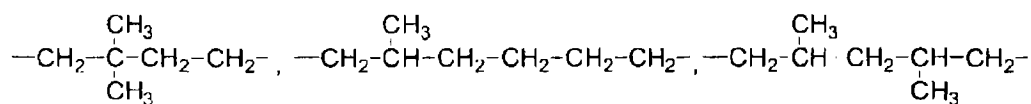
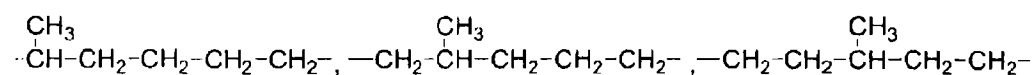
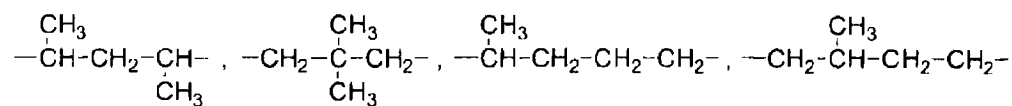
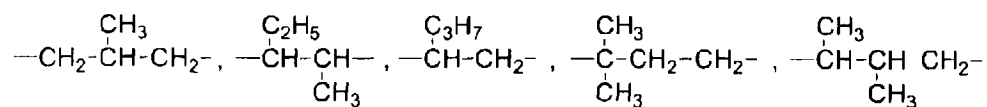
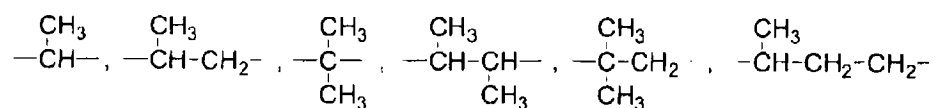
[0064] 在式 (I-1) 中, x 表示 1 ~ 3 的整数, 但从在溶剂和树脂中的溶解性以及与其相容性来看, 优选为 1 ~ 2。尤其是, 为了实现对包括电荷注入性、电荷迁移率、薄膜形成能力、发光特性、发光时的热稳定性和保存稳定性的各特性之间的平衡的改善, x 优选为 2。

[0065] 在式 (I-1) 中, T 表示具有 1 ~ 10 个碳原子的二价直链烃基或者具有 2 ~ 10 个碳原子的二价支化烃基, 并且其优先选自具有 2 ~ 6 个碳原子的二价直链烃基或者具有 3 ~ 7 个碳原子的二价支化烃基。在这些基团中, 特别优选下述二价烃基。

[0066] $-\text{CH}-\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$

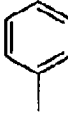
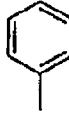
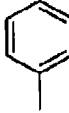
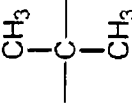
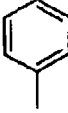
[0067] $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_5-$, $-(\text{CH}_2)_6-$

[0068]



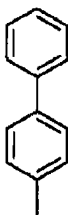
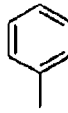
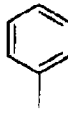
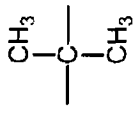
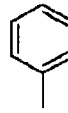
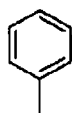
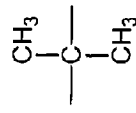
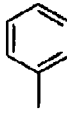
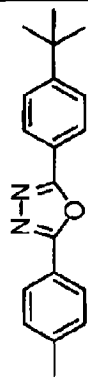
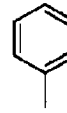
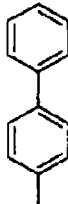
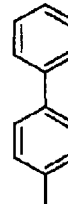
[0069] 上式 (I-1) 所示结构的具体例如下所示：

[0070]

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	m	T	*B.P.
1		-H	-H	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	3
2		-H	-H	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
3		-H	-CH ₃	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	3
4		-H	-CH ₃	-CH ₃	-H	2	1	-(CH ₂) ₂ -	4,4'
5		-H	-F	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
6		-H	-CH ₂ CH ₃	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
7		-H	-CH ₃	-H	-H	3	1		4,4'
8		-CH ₃	-H	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4

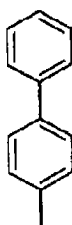
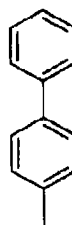
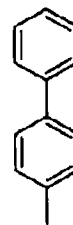
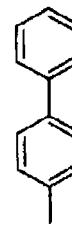
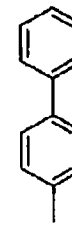
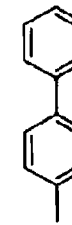
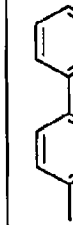
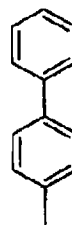
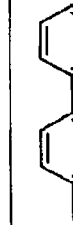
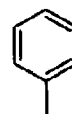
*St = 结构, *B.P. = 键合位置

[0071]

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	m	T	*B.P.
9		-H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
10		-H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
11		-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	1	1		4
12		-H		-H	-H	1	1		4
13		-H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
14		-H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-H	-H	2	1	-(CH ₂) ₂ -	4,4'
15		-H	-H	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	3
16		-H	-H	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4

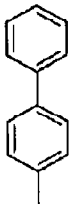
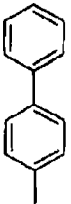
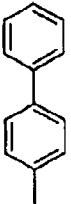
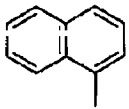
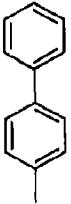
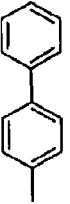
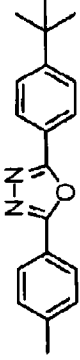
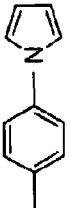
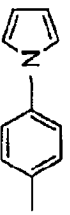
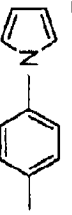
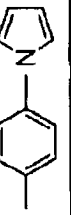
*St = 结构, *B.P. = 键合位置

[0072]

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	m	T	*B.P.
17		-H	-CH ₃	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
18		-H	-CH ₃	-CH ₃	-H	2	1	-(CH ₂) ₂ -	4,4'
19		-H	-F	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
20		-H	-CH ₂ CH ₃	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
21		-CH ₂ CH ₃	-H	-H	-H	2	1	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \end{matrix}$	4,4'
22		-H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
23		H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₃ -	4
24		-H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₃ -	4
25		-H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4

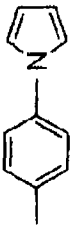
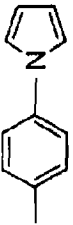
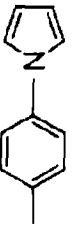
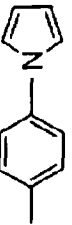
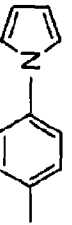
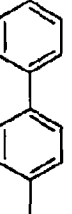
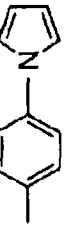
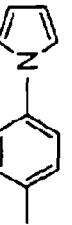
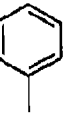
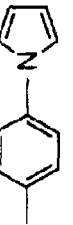
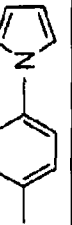
*St = 结构, *B.P. = 键合位置

[0073]

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	m	T	*B.P.
26		H	-F	-H	-H	1	1	—(CH ₂) ₃ —	4
27		-H	-F	-F	-H	1	1	CH_3 —CH—CH ₂ —CH ₂ —	4
28		-H		-H	-H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
29		-H	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-H	-H	2	1	—(CH ₂) ₂ —	4,4'
30		-H		-H	-H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
31		-H	-H	-H	-H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	3
32		-H	-H	-H	-H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
33		-H	-CH ₃	-H	-H	1	1	—(CH ₂) ₃ —	4
34		-H	-CH ₃	-CH ₃	-H	2	1	—(CH ₂) ₄ —	4,4'

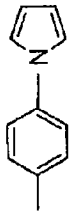
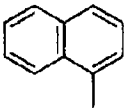
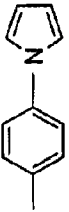
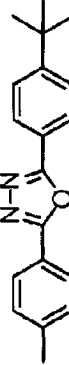
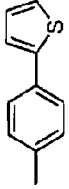
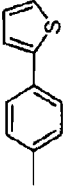
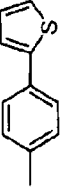
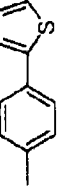
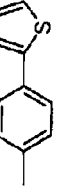
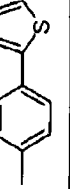
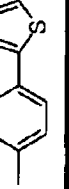
*St = 结构, *B.P. = 键合位置

[0074]

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	m	T	*B.P.
35		-H	-F	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₄ -	4
36		-H	-CH ₂ CH ₃	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
37		-CH ₂ CH ₃	-H	-H	-H	2	1	-(CH ₂) ₂ -	4,4'
38		-H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
39		-H		-H	-H	1	1	-CH ₂ -	4
40		-H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
41		-H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
42		-H	-F	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
43		-H	-F	-H	-H	1	1	-CH ₂ -	4

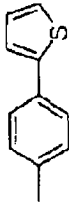
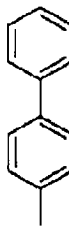
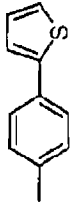
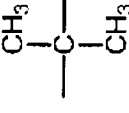
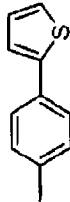
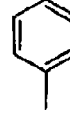
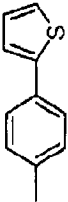
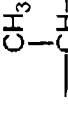
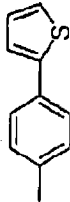
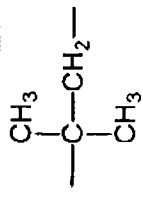
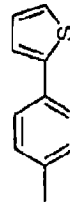
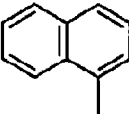
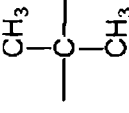
*St = 结构, *B.P. = 键合位置

[0075]

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	n	T	*B.P.
44		H		H	H	1	1	—(CH ₂) ₆ —	4
45		H		H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
46		H	H	H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	3
47		H	H	H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
48		H	—CH ₃	H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
49		H	—CH ₃	H	H	2	1	—(CH ₂) ₂ —	4,4'
50		H	F	H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
51		H	—CH ₂ CH ₃	H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
52		—CH ₂ CH ₃	H	H	H	2	1	—(CH ₂) ₂ —	4,4'

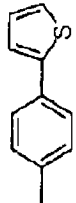
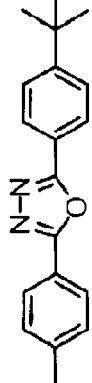
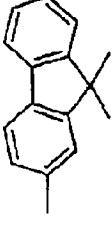
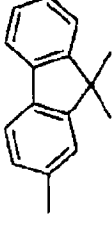
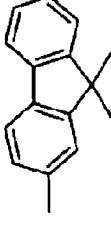
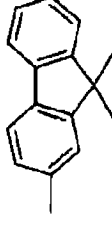
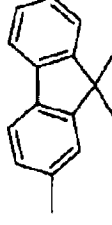
*St = 结构, *B.P. = 键合位置

[0076]

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	m	T	*B.P.
53		-H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₄ -	4
54		-H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₆ -	4
55		-H		-H	-H	1	1		4
56		-H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₈ -	4
57		-H	-F	-H	-H	1	1		4
58		-H	-F	-H	-H	1	1		4
59		-H		-H	-H	1	1		4

*St = 结构, *B.P. = 键合位置

[0077]

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	m	T	*B.P.
60		-H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
61		-H	-H	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	3
62		-H	-H	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
63		-H	-CH ₃	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
64		-H	-CH ₃	-CH ₃	-H	2	1	-(CH ₂) ₂ -	4,4'
65		-H	-F	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4

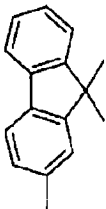
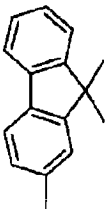
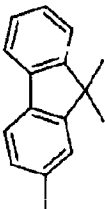
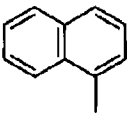
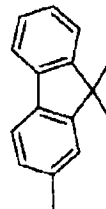
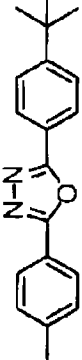
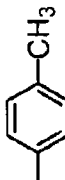
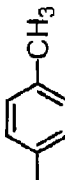
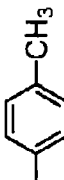
*St = 结构, *B.P. = 键合位置

[0078]

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	m	T	*B.P.
66		-H	-CH ₂ CH ₃	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₄ -	4
67		-CH ₂ CH ₃	-H	-H	-H	2	1	-(CH ₂) ₂ -	4,4'
68		-H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
69		-H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₄ -	4
70		-H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₆ -	4
71		-H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4

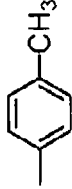
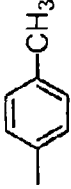
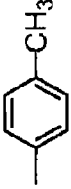
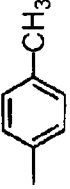
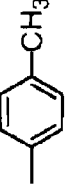
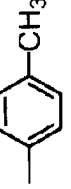
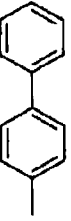
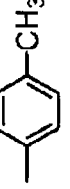
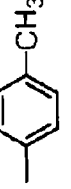
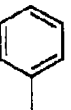
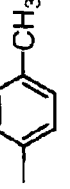
*St = 结构, *B.P. = 键合位置

[0079]

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	m	T	*B.P.
72		H	F	H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
73		H	F	F	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
74		H		H	H	1	1	—(CH ₂) ₄ —	4
75		H		H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
76		H	H	H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	3
77		H	H	H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
78		H	—CH ₃	H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4

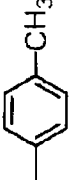
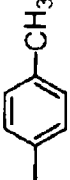
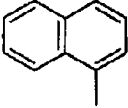
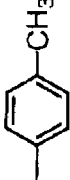
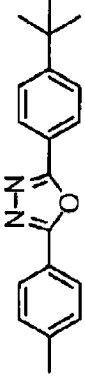
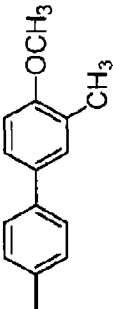
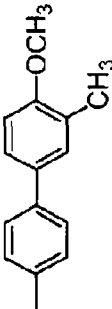
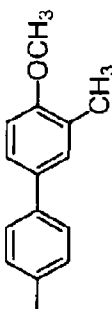
*St = 结构, *B.P. = 键合位置

[0080]

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	m	T	*B.P.
79		-H	-CH ₃	-CH ₃	-H	2	1	—(CH ₂) ₂ —	4,4'
80		-H	-F	-H	-H	1	2	—(CH ₂) ₂ —	4
81		-H	-CH ₂ CH ₃	-H	-H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
82		-CH ₂ CH ₃	-H	-H	-H	2	1	—(CH ₂) ₂ —	4,4'
83		-H		-H	-H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
84		-H		-H	-H	1	1	—(CH ₂) ₆ —	4
85		-H		-H	-H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
86		-H		-H	-H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
87		-H	-F	-H	-H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4

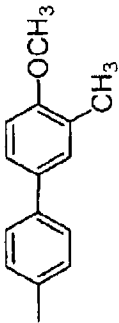
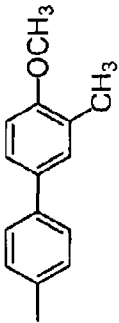
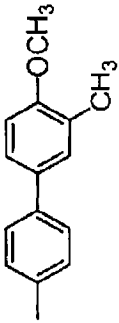
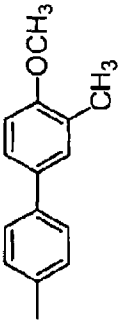
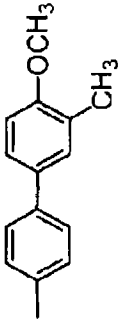
*St = 结构, *B.P. = 键合位置

[0081]

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	m	T	*B.P.
88		-H	-F	-F	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
89		-H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
90		-H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
91		-H	-H	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	3
92		-H	-H	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
93		-H	-CH ₃	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4

*St = 结构, *B.P. = 键合位置

[0082]

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	m	T	*B.P.
94		-H	-CH ₃	-CH ₃	-H	2	1	—(CH ₂) ₂ —	4,4'
95		-H	-F	-H	-H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
96		-H	-CH ₂ CH ₃	-H	-H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
97		-CH ₂ CH ₃	-H	-H	-H	2	1	—(CH ₂) ₂ —	4,4'
98		-H		-H	-H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4

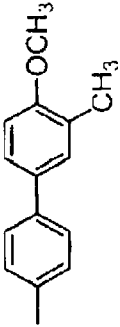
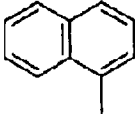
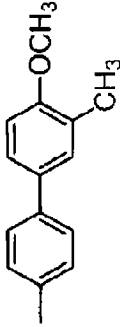
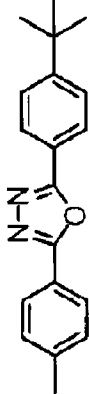
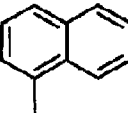
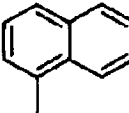
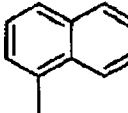
*St = 结构, *B.P. = 键合位置

[0083]

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	m	T	*B.P.
99		-H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
100		-H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
101		-H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
102		-H	-F	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
103		-H	-F	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4

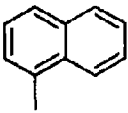
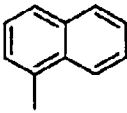
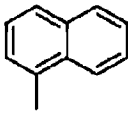
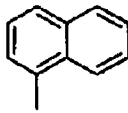
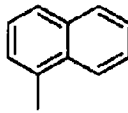
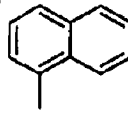
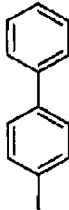
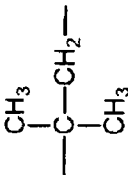
*St = 结构, *B.P. = 键合位置

[0084]

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	n	T	*B.P.
104		H		H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
105		H		H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
106		H	H	H	H	1	1	—(CH ₂) ₄ —	3
107		H	H	H	H	1	1	—(CH ₂) ₄ —	4
108		H	—CH ₃	H	H	1	1	—(CH ₂) ₄ —	4

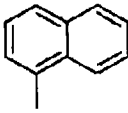
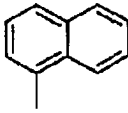
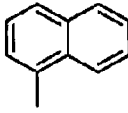
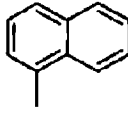
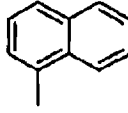
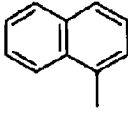
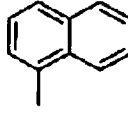
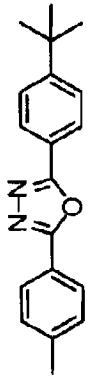
*St = 结构, *B.P. = 键合位置

[0085]

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	m	T	*B.P.
109		-H	-CH ₃	-CH ₃	-H	2	3	—(CH ₂) ₄ —	4,4'
110		-H	-F	-H	-H	1	1	—(CH ₂) ₄ —	4
111		-H	-CH ₂ CH ₃	-H	-H	1	1	—(CH ₂) ₄ —	4
112		-CH ₂ CH ₃	-H	-H	-H	2	1	—(CH ₂) ₈ —	4,4'
113		-H		-H	-H	1	1	—(CH ₂) ₄ —	4
114		-H		-H	-H	1	2		4

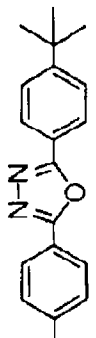
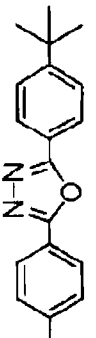
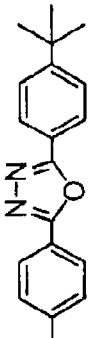
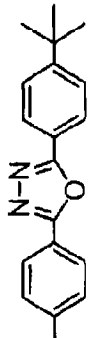
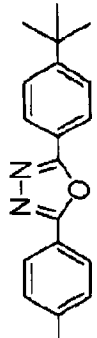
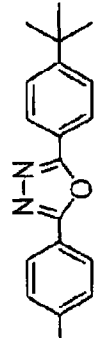
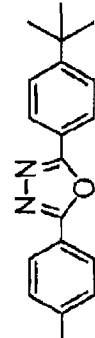
*St = 结构, *B.P. = 键合位置

[0086]

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	n	T	*B.P.
115		H		H	H	1	1	$-(CH_2)_2-$	4
116		H		H	H	1	1	$-(CH_2)_2-$	4
117		H	F	H	H	1	1	$-(CH_2)_4-$	4
118		H	F	H	H	1	1	$-(CH_2)_2-$	4
119		H		H	H	1	2	$-(CH_2)_4-$	4
120		H		H	H	1	1	$-(CH_2)_4-$	4

*St = 结构, *B.P. = 键合位置

[0087]

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	m	T	*B.P.
121		-H	-H	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	3
122		-H	-H	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₄ -	4
123		-H	-CH ₃	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
124		-H	-CH ₃	-CH ₃	-H	2	1	-(CH ₂) ₂ -	4,4'
125		-H	-F	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
126		-H	-CH ₂ CH ₃	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
127		-CH ₂ CH ₃	-H	-H	-H	2	1	-(CH ₂) ₂ -	4,4'

*St = 结构, *B.P. = 键合位置

[0088]

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	m	T	*B.P.
128		H		H	H	1	1	$\text{CH}_3\text{—C(CH}_3)_2\text{—}$	4
129		H		H	H	1	2	$\text{—(CH}_2)_8\text{—}$	4
130		H		H	H	1	1	$\text{—(CH}_2)_2\text{—}$	4
131		H		H	H	1	1	$\text{—(CH}_2)_2\text{—}$	4
132		H	F	H	H	1	1	$\text{—(CH}_2)_2\text{—}$	4
133		H	F	H	H	1	1	$\text{—(CH}_2)_2\text{—}$	4
134		H		H	H	1	1	$\text{CH}_3\text{—C(CH}_3)_2\text{—}$	4

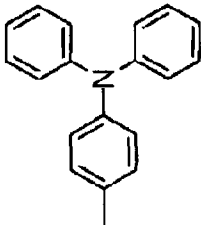
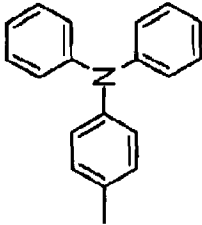
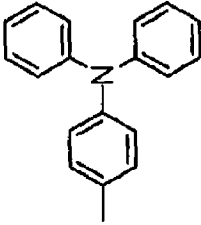
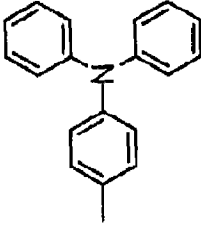
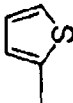
*St = 结构, *B.P. = 键合位置

[0089]

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	m	T	*B.P.
135		H		H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
136		H	H	H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	3
137		H	H	H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
138		H	—CH ₃	H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
139		H	—CH ₃	—CH ₃	H	2	1	—(CH ₂) ₂ —	4,4'

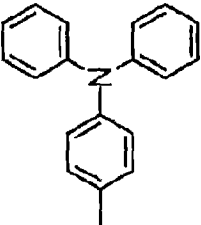
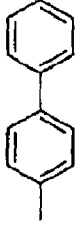
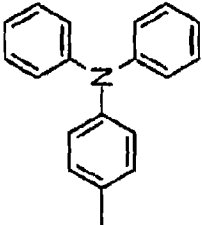
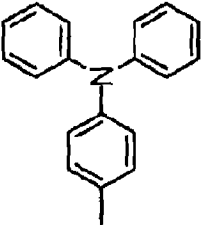
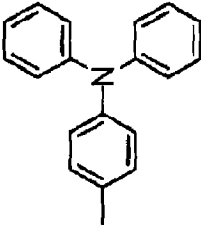
*St = 结构, *B.P. = 键合位置

[0090]

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	m	T	*B.P.
140		H	F	H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
141		H	—CH ₂ CH ₃	H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
142		—CH ₂ CH ₃	H	H	H	2	1	—(CH ₂) ₂ —	4,4'
143		H		H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4

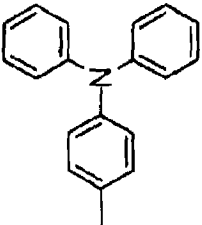
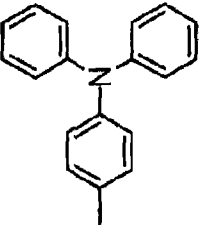
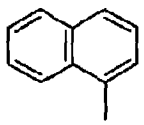
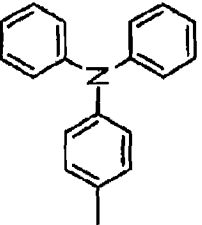
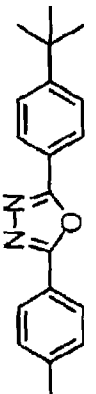
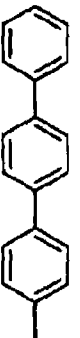
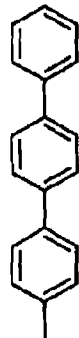
*St = 结构, *B.P. = 键合位置

[0091]

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	m	T	*B.P.
144		H		H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
145		H		H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
146		H		H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
147		H	F	H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4

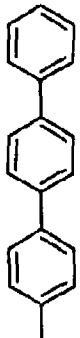
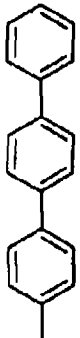
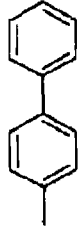
*St = 结构, *B.P. = 键合位置

[0092]

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	m	T	*B.P.
148		H	F	F	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
149		H		H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
150		H		H	H	1	1	—CH ₂ —	4
151		H	H	H	H	1	1	—(CH ₂) ₈ —	3
152		H	H	H	H	1	1	—(CH ₂) ₆ —	4

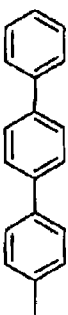
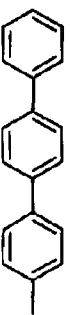
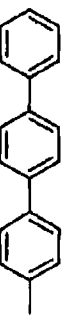
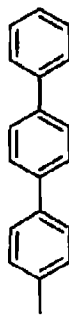
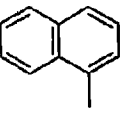
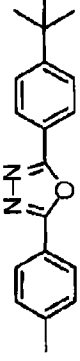
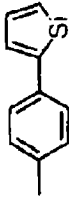
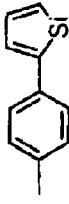
*St = 结构, *B.P. = 键合位置

[0093]

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	m	T	*B.P.
153		-H	-CH ₃	-H	-H	1	1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \end{array}$	4
154		-H	-CH ₃	-CH ₃	-H	2	1	$\text{---(CH}_2\text{)}_6\text{---}$	4,4'
155		-H	-F	-H	-H	1	1	$\text{---(CH}_2\text{)}_6\text{---}$	4
156		-H	-CH ₂ CH ₃	-H	-H	1	1	$\text{---(CH}_2\text{)}_6\text{---}$	4
157		-CH ₂ CH ₃	-H	-H	-H	2	1	$\text{---(CH}_2\text{)}_6\text{---}$	4,4'
158		-H		-H	-H	1	1	$\text{---(CH}_2\text{)}_6\text{---}$	4
159		-H		-H	-H	1	2	$\text{---(CH}_2\text{)}_8\text{---}$	4

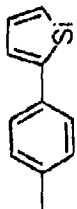
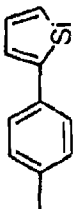
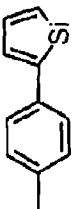
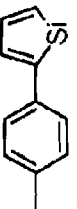
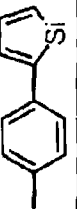
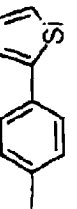
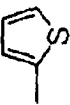
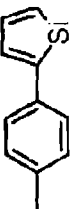
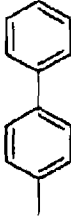
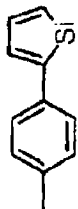
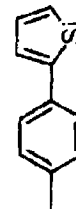
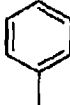
*St = 结构, *B.P. = 键合位置

[0094]

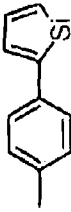
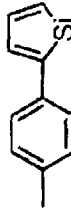
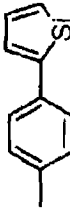
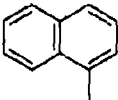
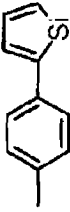
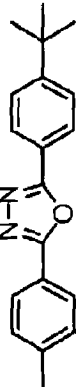
*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	m	T	*B.P.
160		H		H	H	1	1	—(CH ₂) ₆ —	4
161		H		H	H	1	1	—(CH ₂) ₆ —	4
162		H	F	H	H	1	1	—(CH ₂) ₆ —	4
163		H	F	H	H	1	1	—(CH ₂) ₆ —	4
164		H		H	H	1	1	—(CH ₂) ₈ —	4
165		H		H	H	1	1	—(CH ₂) ₆ —	4
166		H	H	H	H	1	1	—(CH ₂) ₈ —	3
167		H	H	H	H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4

*St = 结构, *B.P. = 键合位置

[0095]

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	m	T	*B.P.
168		-H	-CH ₃	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
169		-H	-CH ₃	-CH ₃	-H	2	1	-(CH ₂) ₂ -	4,4'
170		-H	-F	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
171		-H	-CH ₂ CH ₃	-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4
172		-CH ₂ CH ₃	-H	-H	-H	2	1	-(CH ₂) ₂ -	4,4'
173		-H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₈ -	4
174		-H		-H	-H	1	2	-(CH ₂) ₈ -	4
175		-H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₈ -	4
176		-H		-H	-H	1	1	-(CH ₂) ₂ -	4

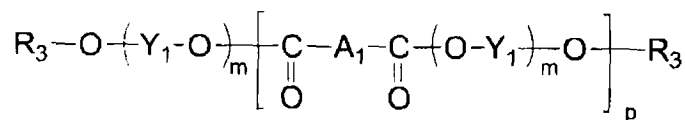
*St = 结构, *B.P. = 键合位置

*St	Ar	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	n	T	*B.P.
177		-H	-F	-H	-H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
178		-H	-F	-F	-H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
179		-H		-H	-H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4
180		-H		-H	-H	1	1	—(CH ₂) ₂ —	4

*St = 结构, *B.P. = 键合位置

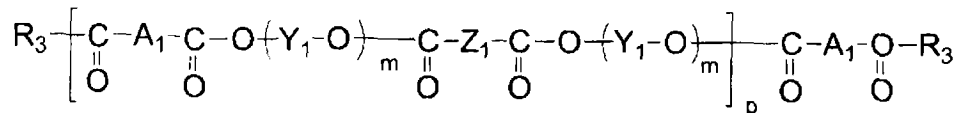
[0097] 具有含有至少一种由式 (I-1) 所示的结构作为部分结构的重复单元的电荷输送性聚酯的优选例包括下式 (II-1) 所示的聚酯和下式 (II-2) 所示的聚酯：

[0098]



(II-1)

[0099]



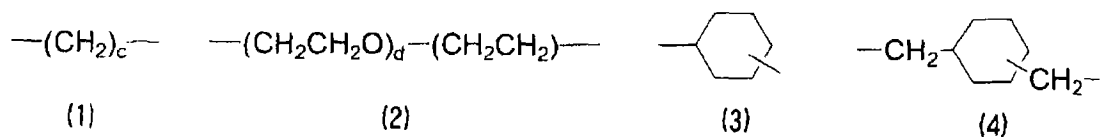
(II-2)

[0100] 在式 (II-1) 和 (II-2) 中, A_1 表示选自式 (I-1) 所示结构的至少一种结构; Y_1 表示二元醇残基; Z_1 表示二元羧酸残基; m 表示 1 ~ 5 的整数; p 表示 5 ~ 5000 的整数; R_3 各自独立地表示氢原子、 $-O-(Y_1-O)_m-H$ 和 $-O-(Y_1-O)_m-CO-Z_1-CO-OR'$, 其中 R' 表示氢原子、烷基、具有取代基或不具有取代基的芳基或者具有取代基或不具有取代基的芳烷基, 并且 Y_1 、 Z_1 和 m 具有与上述相同的定义。所述芳基和芳烷基的实例如上所述。

[0101] 在式 (II-1) 和 (II-2) 中, A_1 表示选自式 (I-1) 所示结构的至少一种结构, 而式 (II-1) 或 (II-2) 所示的电荷输送性聚酯中存在的多个 A_1 可以具有相同或者不同的结构。

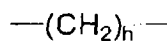
[0102] 在式 (II-1) 和 (II-2) 中, Y_1 和 Z_1 的具体例包括选自下式 (1) ~ (6) 的基团:

[0103]



[0104] 在式 (1) ~ (6) 中, R_{11} 表示氢原子、具有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、具有 1 ~ 4 个碳原子的烷氧基、具有取代基或不具有取代基的苯基、具有取代基或不具有取代基的芳烷基或者卤原子, 其中可以在各基团上取代的取代基的实例包括上述取代基; c 和 d 各自表示 1 ~ 10 的整数; e 和 g 各自表示 0 或 1; f 表示 0 ~ 6 的整数; V 可以为选自下式 (7) ~ (17) 的基团:

[0105]



(7)



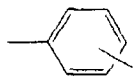
(8)



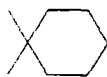
(9)



(10)



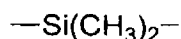
(11)



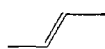
(12)



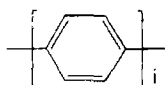
(13)



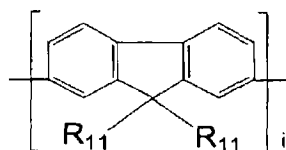
(14)



(15)



(16)



(17)

[0106] 在式 (7) ~ (17) 中, h 和 i 各自独立地表示 1 ~ 10 的整数, 而 R_{11} 具有与上述相同的定义。

[0107] 所述电荷输送性聚酯优选构成如下。

[0108] 在式 (I-1) 中:

[0109] R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自表示氢原子、甲基、苯基、乙基、己基、联苯基、萘基、噻吩基或者氟原子;

[0110] Ar 表示苯基、联苯基、甲苯基、甲氧基、9,9-二甲基-2-芴基、三苯基氨基、吡咯基、三联苯基或者 2-苯基-5-对叔丁基苯基 (1,3,4) 噁二唑基;

[0111] x 表示 1 ~ 2 的整数;

[0112] T 表示亚甲基、亚乙基、亚丁基、亚己基或亚异丙基;且

[0113] m 表示整数 1。

[0114] 在式 (II-1) 和 (II-2) 中:

[0115] A_1 表示选自式 (I-1) 所示结构的至少一种结构;

[0116] Y_1 表示亚甲基、亚乙基、亚苯基或者亚己基;

[0117] Z_1 表示亚甲基、亚乙基、亚苯基或者亚己基;

[0118] m 表示 1 ~ 2 的整数;

[0119] p 表示 10 ~ 1000 的整数;且

[0120] R_3 表示氢原子、甲基或者苯基。

[0121] 所述电荷输送性聚酯更优选构成如下。

[0122] 在式 (I-1) 中:

[0123] R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自表示氢原子、甲基、苯基或者氟原子;

[0124] Ar 表示苯基、联苯基、吡咯基、9,9-二甲基-2-芴基或者 2-苯基-5-对叔丁基

苯基 (1,3,4) 噁二唑基 ;

[0125] x 表示整数 1 ;

[0126] T 表示亚乙基 ;且

[0127] m 表示整数 1。

[0128] 在式 (II-1) 和 (II-2) 中 :

[0129] A₁ 表示选自式 (I-1) 所示结构的至少一种结构 ;

[0130] Y₁ 表示亚乙基或者亚己基 ;

[0131] Z₁ 表示亚乙基 ;

[0132] m 表示 1 ~ 2 的整数 ;

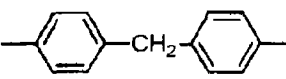
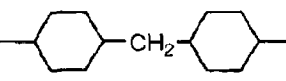
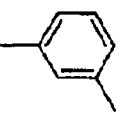
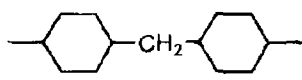
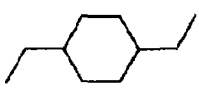
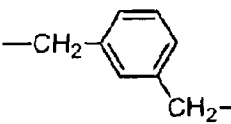
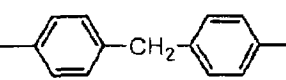
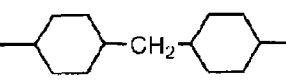
[0133] p 表示 10 ~ 500 的整数 ;且

[0134] R₃ 表示氢原子。

[0135] 下面,式 (II-1) 和 (II-2) 所示的电荷输送性聚酯的具体例将列于如下,但本发明并不限于这些具体例。

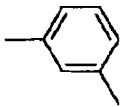
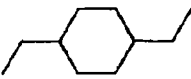
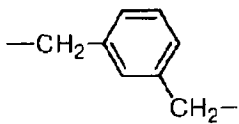
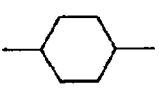
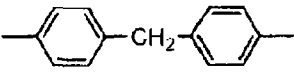
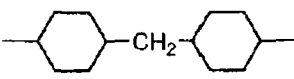
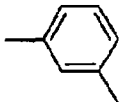
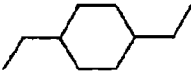
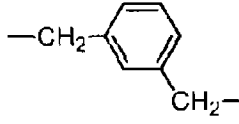
[0136] 下表中单体 A₁ 列的编号对应于式 (I-1) 所示结构的具体例的结构编号。在列 Z1 中以“-”表示的聚合物为式 (II-1) 所示电荷输送性聚酯的具体例,而其他聚合物为式 (II-2) 所示电荷输送性聚酯的具体例。电荷输送性聚酯的各具体例在下表中具有识别编号,例如,带有编号 15 的具体例在下面将称为“例示化合物 (15)”。端基 R₃ 各自独立地表示氢或者 -O-(Y₁-O)_m-H 或 -O-(Y₁-O)_m-CO-Z₁-CO-OR' 所示的基团,其中 R' 表示氢原子、烷基、具有取代基或不具有取代基的芳基或者具有取代基或不具有取代基的芳烷基,Y₁、Z₁ 和 m 具有与上述相同的定义。

[0137]

聚合物	*A ₁ (I-1)	比率	Y ₁	Z ₁	m	P
1	2	-	$-(CH_2)_2-$	-	1	76
2	2	-		$-(CH_2)_2-$	1	65
3	2	-		-	1	55
4	2	-		-	1	53
5	2	-			1	78
6	2	-		-	1	66
7	2	-		-	1	64
8	2	-	$-(CH_2)_6-$	-	1	82
9	16	-	$-(CH_2)_2-$	-	1	86
10	16	-		-	1	51
11	16	-		-	1	49
12	16	-		-	1	73

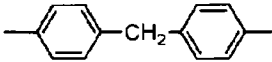
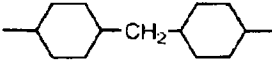
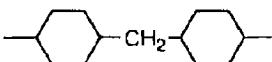
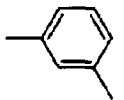
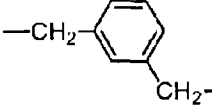
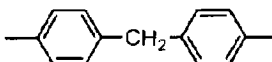
[0138] *A₁ (I-1) = 式 (I-1) 中的 A₁ 的结构编号

[0139]

聚合物	*A ₁ (I-1)	比率	Y ₁	Z ₁	m	P
13	16	-		-	1	86
14	16	-		-	1	49
15	16	-		-	1	57
16	16	-	$-(CH_2)_6-$	-	1	71
17	17	-	$-(CH_2)_2-$	-	1	80
18	17	-		-	1	90
19	17	-		-	1	65
20	17	-		-	1	78
21	17	-		-	1	78
22	17	-		-	1	75
23	17	-		-	1	46

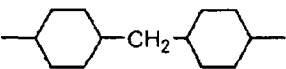
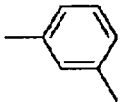
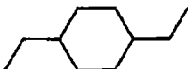
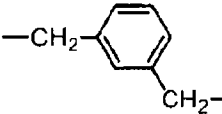
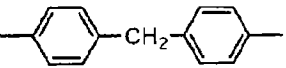
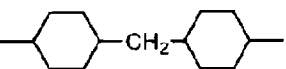
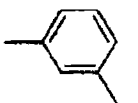
[0140] *A₁(I-1) = 式 (I-1) 中的 A₁ 的结构编号

[0141]

聚合物	*A ₁ (I-1)	比率	Y ₁	Z ₁	m	P
24	17	-	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	1	69
25	25	-	$-(\text{CH}_2)_2-$	-	1	72
26	25	-		-	1	76
27	25	-			1	80
28	25	-		-	1	96
29	25	-		-	1	102
30	25	-		-	1	79
31	25	-		-	1	68
32	25	-	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	1	61
33	32	-	$-(\text{CH}_2)_2-$	-	1	59
34	32	-		-	1	49
35	32	-		-	1	58

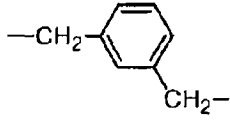
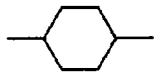
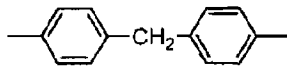
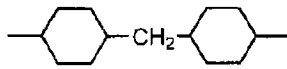
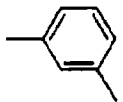
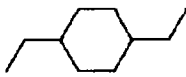
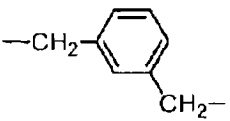
[0142] *A₁ (I-1) = 式 (I-1) 中的 A₁ 的结构编号

[0143]

聚合物	*A ₁ (I-1)	比率	Y ₁	Z ₁	m	P
36	32	-		-	1	67
37	32	-		-	1	89
38	32	-		-	1	57
39	32	-		-	1	58
40	32	-	$-(CH_2)_6-$	-	1	86
41	47	-	$-(CH_2)_2-$	-	1	84
42	47	-		-	1	93
43	47	-		-	1	97
44	47	-		-	1	82
45	47	-		-	1	58
46	47	-		-	1	50

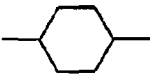
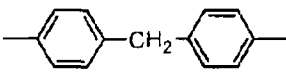
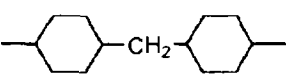
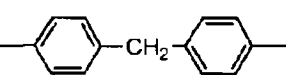
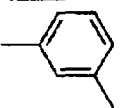
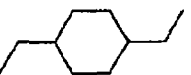
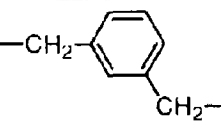
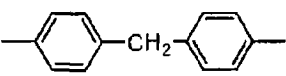
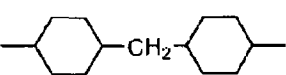
[0144] *A₁(I-1) = 式 (I-1) 中的 A₁ 的结构编号

[0145]

聚合物	*A ₁ (I-1)	比率	Y ₁	Z ₁	m	P
47	47	-		-	1	79
48	47	-	$-(CH_2)_6-$	-	1	78
49	47	-	$-(CH_2)_2-$	-	1	49
50	47	-		-	1	100
51	47	-		-	1	92
52	47	-		-	1	94
53	47	-		-	1	80
54	47	-		-	1	86
55	47	-		-	1	94
56	47	-	$-(CH_2)_6-$	$-(CH_2)_2-$	1	96
57	63	-	$-(CH_2)_2-$	-	1	92

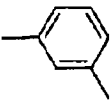
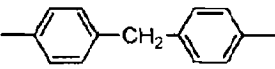
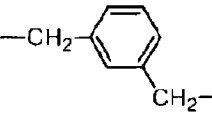
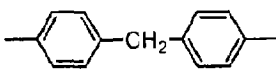
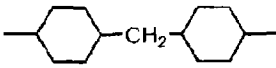
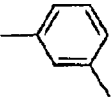
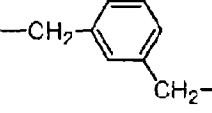
[0146] *A₁ (I-1) = 式 (I-1) 中的 A₁ 的结构编号

[0147]

聚合物	*A ₁ (I-1)	比率	Y ₁	Z ₁	m	P
58	63	-		-	1	80
59	63	-		-	1	72
60	63	-			1	79
61	63	-		-	1	78
62	63	-		-	1	98
63	63	-		-	1	97
64	63	-	$-(CH_2)_6-$	-	1	82
65	73	-	$-(CH_2)_2-$	-	1	97
66	73	-		-	1	92
67	73	-		-	1	68
68	73	-		-	1	69

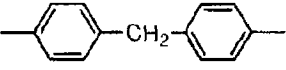
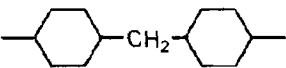
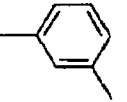
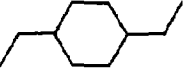
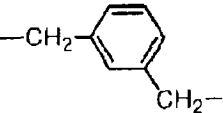
[0148] *A₁ (I-1) = 式 (I-1) 中的 A₁ 的结构编号

[0149]

聚合物	*A ₁ (I-1)	比率	Y ₁	Z ₁	m	P
69	73	-			1	98
70	73	-		-	1	79
71	73	-		-	1	88
72	73	-	$-(CH_2)_6-$	-	1	86
73	79	-	$-(CH_2)_2-$	-	1	66
74	79	-		-	1	63
75	79	-		-	1	70
76	79	-		-	1	74
77	79	-		-	1	75
78	79	-		-	1	83
79	79	-		-	1	82

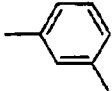
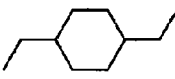
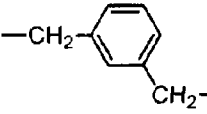
[0150] *A₁ (I-1) = 式 (I-1) 中的 A₁ 的结构编号

[0151]

聚合物	*A ₁ (I-1)	比率	Y ₁	Z ₁	m	P
80	79	-	$-(CH_2)_6-$	-	1	96
81	93	-	$-(CH_2)_2-$	-	1	56
82	116	-	$-(CH_2)_2-$	-	1	50
83	133	-	$-(CH_2)_2-$	-	1	80
84	137	-	$-(CH_2)_2-$	-	1	91
85	137	-		-	1	97
86	137	-		-	1	85
87	137	-		-	1	82
88	137	-		-	1	79
89	137	-		-	1	90
90	137	-		-	1	105

[0152] *A₁ (I-1) = 式 (I-1) 中的 A₁ 的结构编号

[0153]

聚合物	*A ₁ (I-1)	比率	Y ₁	Z ₁	m	P
91	137	-	$-(CH_2)_6-$	$-(CH_2)_2-$	1	106
92	145	-		-	1	85
93	145	-		-	1	107
94	145	-		-	1	56
95	145	-	$-(CH_2)_6-$	-	1	49
96	153	-	$-(CH_2)_2-$	-	1	82
97	167	-	$-(CH_2)_2-$	-	1	85
98	2/16	1/1	$-(CH_2)_2-$	-	1	38
99	16/17	1/1	$-(CH_2)_2-$	-	1	48
100	16/25	1/1	$-(CH_2)_2-$	-	1	40
101	16/32	2/1	$-(CH_2)_2-$	-	1	38
102	2/17/32	1/1/1	$-(CH_2)_2-$	-	1	58

[0154] *A₁ (I-1) = 式 (I-1) 中的 A₁ 的结构编号[0155] 所述电荷输送性聚酯的重均分子量 Mw 优选为 5,000 ~ 300,000。所述电荷输送性聚酯的玻璃化转变点 (T_g) 优选为 60°C 或 60°C 以上。

[0156] 重均分子量 Mw 可以通过下述方法测定。即,通过制备 1.0 质量%的电荷输送性聚酯的 THF 溶液,然后在使用苯乙烯聚合物作为标准样品的情况下使用差示折光计 (RI) 通过

凝胶渗透色谱 (GPC) 分析此溶液,从而测得重均分子量 M_w 。

[0157] 玻璃化转变点是按以下方式测定的:使用差示扫描量热计,用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为参比,通过将样品加热升温直到其变为橡胶状,然后将其在液氮中快速冷却,再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率对其加热,在此期间测得玻璃化转变点。

[0158] 下面,对合成所述电荷输送性聚酯的方法进行说明。

[0159] 合成所述电荷输送性聚酯的方法没有特别的限制,可以根据所需结构使用公知方法的组合。在以下具体例中将对包含由含有选自式 (I-1) 所示结构中的至少一种结构作为部分结构的重复单元所构成的电荷输送性聚酯的合成方法进行详细说明,其中所述电荷输送性聚酯为式 (II-1) 或 (II-2) 所示的电荷输送性聚酯。

[0160] 在所述电荷输送性聚酯为式 (II-1) 或 (II-2) 所示的电荷输送性聚酯的情况中,其是通过例如第 4 版实验化学讲座 (Experimental Chemical Lecture (Jikken Kagaku Kouza), 28 卷 (丸善, 1992)) 等记载的公知方法将下式 (I-2) 所示单体聚合而得以合成的。

[0161]



(I-2)

[0162] 在式 (I-2) 中, A_1 表示选自式 (I-1) 所示结构的至少一种结构; A' 表示羟基、卤原子或 $-\text{O}-\text{R}_5$ 基团,其中 R_5 表示烷基、具有取代基或不具有取代基的芳基或者芳烷基。

[0163] 具体而言,例如,式 (I-2) 所示单体可以如下合成。

[0164] 通过使用公知方法,在室温 (25°C) 使具有取代基或不具有取代基的 1,2- 苯二胺和 4,4'- 二溴苯偶酰在如吡啶或三乙胺等弱碱和醇溶剂的存在下反应,从而合成喹喔啉骨架。另外将碘代苯丙酸甲酯和胺化合物进行 Ullmann 反应以合成二芳基胺。通过喹喔啉骨架与二芳基胺的钯偶联反应得到式 (I-2) 所示单体 A_1 。不过,式 (I-2) 所示单体的合成方法并非局限于此实例。

[0165] 使用式 (I-2) 所示单体,以下述方式合成电荷输送性聚酯。

[0166] 在 A' 为羟基的情况中,将单体与等当量的 $\text{HO}-(\text{Y}_1-\text{O})_m-\text{H}$ (Y_1 和 m 具有与式 (II-1) 和 (II-2) 中的 Y_1 和 m 相同的定义,下同) 所示的二元醇相混合,并在酸催化剂存在下聚合。所述酸催化剂包括用于普通酯化反应的催化剂,例如硫酸、甲苯磺酸和三氟乙酸,对于 1 重量份的所述单体,所述催化剂的用量为 $1/10,000 \sim 1/10$ 重量份,优选 $1/1,000 \sim 1/50$ 重量份。优选将能够与水形成共沸物的溶剂用于消除聚合中形成的水。有效溶剂包括甲苯、氯苯和 1- 氯萘,而对于 1 重量份的所述单体,要使用的溶剂量可以为 $1 \sim 100$ 重量份,优选 $2 \sim 50$ 重量份。反应温度可以任意选择,但是反应优选在溶剂的沸点进行,以便消除聚合中产生的水。

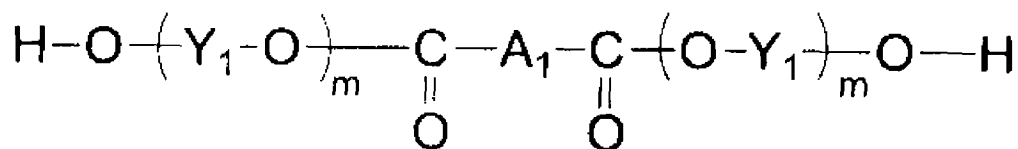
[0167] 在反应后,如果未使用溶剂,可以将产物溶于能够溶解此产物的溶剂。如果使用了溶剂,将反应液按原样滴加到不易溶解聚合物的不良溶剂 (例如,如甲醇或乙醇等醇,或者丙酮) 中,从而使聚酯沉淀,分离聚酯,然后用水或有机溶剂充分洗涤并干燥。必要时,可以重复再沉淀处理,即,将聚酯溶于合适的有机溶剂并将其滴加到不良溶剂中从而使聚酯沉淀。优选在高效搅拌 (例如使用机械搅拌器) 的情况下进行此再沉淀处理。再沉淀处理时,

对于 1 重量份的聚酯,用于溶解聚酯的溶剂用量优选为 1 ~ 100 重量份,更优选 2 ~ 50 重量份。对于 1 重量份的聚酯,不良溶剂的用量优选为 1 ~ 1,000 重量份,更优选 10 ~ 500 重量份。

[0168] 如果 A' 表示 $-O-R_5$,则所述聚酯可以通过以下方式合成:将过量的 $HO-(Y_1-O)_m-H$ 所示的二元醇添加到单体中,在使用如无机酸(例如硫酸或磷酸)、烷氧基钛、乙酸盐或碳酸盐(例如钙或钴的乙酸盐或碳酸盐)或者锌或铅的氧化物等催化剂的情况下加热此混合物,从而导致酯交换。对于 1 当量的单体,二元醇的用量为 2 ~ 100 当量,优选 3 ~ 50 当量。对于 1 重量份的单体,催化剂的用量为 1/10,000 ~ 1 重量份,优选 1/1,000 ~ 1/2 重量份。反应可以在 200 ~ 300℃ 的反应温度进行,并且在从基团 $-O-R_5$ 到基团 $-O-(Y_1-O)_m-H$ 的酯交换完成之后,优选在减压下进行反应,从而通过消除 $HO-(Y_1-O)_m-H$ 而加速聚合反应。反应可以在可与 $HO-(Y_1-O)_m-H$ 共沸的高沸点溶剂(例如 1-氯萘)中进行,与此同时, $HO-(Y_1-O)_m-H$ 可通过常压共沸而除去。

[0169] 作为备选,所述电荷输送性聚酯可以以下述方式合成。在上述各情况中,可以通过添加过量的二元醇来进行反应,从而产生下式 (I-3) 所示的化合物,而此化合物可以用于替代式 (I-2) 所示单体,并且可使其以如上所述相同的方式与二元羧酸或二元酰卤反应,由此可以获得聚酯。

[0170]



(I-3)

[0171] 在式 (I-3) 中, A_1 表示选自式 (I-1) 所示结构的至少一种结构; Y_1 表示二元醇残基; m 表示 1 ~ 5 的整数。

[0172] 可以将任意分子导入所述电荷输送性聚酯的末端。此时,可以提及以下方法。即,在式 (I-2) 所示单体中的 A' 表示羟基的情况中,可以将所述单体与作为要导入到末端中的化合物的一元羧酸共聚,或者作为备选,可以使通过聚合物的聚合反应而获得的化合物与一元羧酸反应,从而将一元羧酸导入到所述聚酯的末端中。

[0173] 在 A' 表示卤素的情况中,可以将所述单体与作为要导入到末端中的化合物的一元酰卤共聚,或者可以使通过聚合反应而获得的聚合物与作为要导入到末端中的化合物的一元酰卤反应,从而将一元酰卤导入到所述聚酯的末端中。在 A' 表示 $-O-R_5$ 的情况中,可以将所述单体与作为要导入到末端中的化合物的单酯共聚,或者可以使通过聚合反应而获得的聚合物与作为要导入到末端中的化合物的单酯反应,从而将单酯导入到所述聚酯的末端中。

[0174] 现将对示例性实施方式中的有机发光器件的结构进行详细说明。

[0175] 示例性实施方式中的有机电致发光器件的层结构没有特别限定,只要其符合以下条件即可:其包含一对电极,其中至少一个电极为透明或半透明的,以及夹在所述一对电极之间的一层或一层以上的有机化合物层,其中,所述有机化合物层中的至少一层包含至少

一种上述电荷输送性聚酯。

[0176] 在示例性实施方式中的有机电致发光器件（其中有机化合物层的数目为1）中，有机化合物层指具有电荷输送能力的发光层，且此发光层含有上述电荷输送性聚酯。在有机化合物层仅由发光层构成的情况中，与其他层结构相比，器件容易大面积化并且器件容易制造。这是因为层的数目较小，并且层可以通过例如湿式涂布等而制得。

[0177] 在具有多层有机层的情况中（即在各层具有不同功能的功能分离型的情况中），所述层中的至少一层为发光层，并且此发光层可以为具有电荷输送能力的发光层。此时，包含发光层或具有电荷输送能力的发光层以及一层或一层以上的其他层的层结构的具体例包括下述（1）～（3）：

[0178] （1）具有发光层和选自电子输送层和电子注入层中的至少一层的层结构。与其他层结构相比，具有发光层和选自电子输送层和电子注入层中的至少一层的此结构可以获得制造容易性与发光效率之间的平衡。这大概是因为，与功能完全分离到不同层的层结构相比，该结构的层数较少，并且迁移率一般比空穴低的电子的注入效率得以改善，从而实现了发光层中电荷的平衡。

[0179] （2）具有（i）选自空穴输送层和空穴注入层中的至少一层、（ii）发光层和（iii）选自电子输送层和电子注入层中的至少一层的层结构。与其他层结构相比，具有选自空穴输送层和空穴注入层中的至少一层、发光层和选自电子输送层和电子注入层中的至少一层的此结构可以实现优异的发光效率 and 低电压驱动。这大概是因为，与其他层结构相比，功能完全分离到不同层的此结构能够将需在发光层中复合的电荷的注入效率最大化。

[0180] （3）具有选自空穴输送层和空穴注入层中的至少一层和发光层的层结构。与其他层结构相比，具有发光层和选自空穴输送层和空穴注入层中的至少一层的此结构可以获得制造容易性与发光效率之间的平衡。这大概是因为，与功能完全分离到不同层的层结构相比，此结构的层数较少，改善了将空穴注入到发光层中的注入效率，并且抑制了过量电子注入到发光层中。

[0181] 在层结构（1）～（3）中，除了发光层（或者具有电荷输送能力的发光层）以外的其他层具有作为电荷输送层或电荷注入层的功能。在层结构（1）～（3）的任一层中，存在含有所述电荷输送性聚酯的层。

[0182] 在示例性实施方式中的有机电致发光器件中，发光层、空穴输送层、空穴注入层、电子输送层和电子注入层可以还含有除所述电荷输送性聚酯以外的电荷输送性化合物（空穴输送材料、电子输送材料）。在后文中将对此电荷输送性化合物的具体情况进行说明。

[0183] 参照附图，下面给出了更详细的说明，但是示例性实施方式并非局限于此。图1、图2和图3显示了具有多层有机化合物层的实例，图4显示了具有一层有机化合物层的实例。在图1～图4中，相同的附图标记用于具有相同功能的要素。

[0184] 图1中所示的有机电致发光器件10具有在透明绝缘体基板1上依次层积的透明电极2、发光层4、选自电子输送层和电子注入层中的至少一层5和背面电极7，并且对应于层结构（1）。不过，在附图标记5所示的层由电子输送层和电子注入层组成的情况中，电子输送层、电子注入层和背面电极7依次层积在发光层4的背面电极7这一侧。

[0185] 图2中所示的有机电致发光器件10具有在透明绝缘体基板1上依次层积的透明

电极 2、选自空穴输送层和空穴注入层中的至少一层 3、发光层 4、选自电子输送层和电子注入层中的至少一层 5 和背面电极 7, 并且对应于层结构 (2)。不过, 在附图标记 3 所示的层由空穴输送层和空穴注入层组成的情况中, 空穴输送层、空穴注入层和发光层 4 依次层积在透明电极 2 的背面电极 7 这一侧。在附图标记 5 所示的层由电子输送层和电子注入层组成的情况中, 电子输送层、电子注入层和背面电极 7 依次层积在发光层 4 的背面电极 7 这一侧。

[0186] 图 3 中所示的有机电致发光器件 10 具有在透明绝缘体基板 1 上依次层积的透明电极 2、选自空穴输送层和空穴注入层中的至少一层 3、发光层 4 和背面电极 7, 并且对应于层结构 (3)。不过, 在附图标记 3 所示的层由空穴输送层和空穴注入层组成的情况中, 空穴输送层、空穴注入层和发光层 4 依次层积在透明电极 2 的背面电极 7 这一侧。

[0187] 图 4 中所示的有机电致发光器件 10 具有在透明绝缘体基板 1 上依次层积的透明电极 2、具有电荷输送能力的发光层 6 和背面电极 7。

[0188] 可以采用例如顶发射结构、阳极和阴极均使用透明电极的透射结构, 在此情况中, 该结构可以为其中选自图 1 ~ 4 中所示层结构中的多个层结构堆叠的结构。

[0189] 下面, 给出更具体的说明。

[0190] 在图 1 ~ 4 中所示的各有机电致发光器件的层结构中, 透明绝缘体电极 1 优选为透明的, 以便使所发出的光得以射出, 可以使用玻璃、塑料膜等。术语“透明”指在可见区域内的光的透过率为 10% 或 10% 以上, 并且透过率优选为 75% 或 75% 以上。类似于透明绝缘体基板, 透明电极 2 优选为透明的, 以便使所发出的光得以射出, 并且优选具有较大的功函数, 以便于进行空穴注入; 功函数优选为 4eV 或 4eV 以上。

[0191] 具体而言, 可以使用如氧化铟锡 (ITO)、氧化锡 (NESA)、氧化铟、氧化锌或氧化铟锌等氧化膜或者沉积或溅射的金、铂或钯等。此电极的薄层电阻优选较低, 例如, 为几百 Ω/sq 以下, 更优选为 100 Ω/sq 以下。如同透明绝缘体电极, 在可见区域内的光的透过率优选为 10% 或 10% 以上, 且透过率更优选为 75% 或 75% 以上。

[0192] 为了改善有机电致发光器件的耐久性 or 发光效率, 可以将除所述电荷输送性聚酯以外的用于调整空穴迁移率的空穴输送材料以相对于示例性实施方式中所用的电荷输送性聚酯为 0.1 质量% ~ 50 质量% 的范围混合并分散。此空穴输送材料的实例包括四苯二胺衍生物、三苯基胺衍生物、咪唑衍生物、茈衍生物、芳基脒衍生物和卟啉衍生物, 其中优选四苯二胺衍生物和三苯基胺衍生物, 因为其与所述电荷输送性聚酯的相容性优异。

[0193] 类似地, 为了调整电子迁移率, 可以将电子输送材料以相对于所述电荷输送性聚酯为 0.1 质量% ~ 50 质量% 的范围混合并分散。此电子输送材料的实例包括噻二唑衍生物、硝基取代的茈酮衍生物、联苯醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、噻咯 (silole) 衍生物、螯合型有机金属络合物、多核或稠合芳环化合物、茈衍生物、三唑衍生物和亚茈基甲烷衍生物。

[0194] 在需要同时控制空穴迁移率和电子迁移率的情况中, 可以将空穴输送材料和电子输送材料都混合在所述电荷输送性聚酯中。

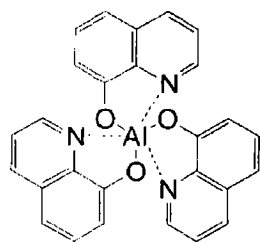
[0195] 为了改善成膜性和避免针孔, 可以添加合适的树脂 (聚合物) 和 / 或添加剂。树脂的具体例包括如聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、甲基丙烯酸树脂、丙烯酸树脂、聚氯乙烯树脂、纤维素树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、聚苯乙烯树脂、聚乙酸乙烯酯树脂、苯乙烯 - 丁二烯共聚

物、偏二氯乙烯-丙烯腈共聚物、氯乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐共聚物、硅树脂、聚-N-乙基吡唑树脂、聚硅烷树脂、聚噻吩和聚吡咯等导电性树脂。作为添加剂,可以使用公知的抗氧化剂、紫外吸收剂和增塑剂。

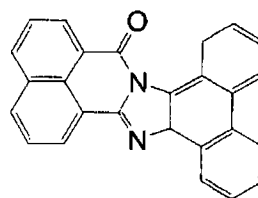
[0196] 可以使用空穴注入层和/或电子注入层以改善电荷注入性。可用的空穴注入材料的实例包括苯二胺衍生物、酞菁衍生物、阴丹士林衍生物和聚亚烷基二氧噻吩衍生物。这些衍生物可以与路易斯酸、磺酸等混合。电子注入材料的实例包括如 Li、Ca 和 Sr 等金属、如 LiF 和 MgF_2 等金属氟化物和如 MgO、 Al_2O_3 和 Li_2O 等金属氧化物。

[0197] 如果所述电荷输送性聚酯用于除发光功能以外的其他目的,则发光化合物用作发光材料。作为发光材料,可以使用在固态显示高发光量子效率的化合物。发光材料可以为低分子量化合物或高分子量化合物。在此有机低分子量化合物的情况中,其合适的实例包括螯合型有机金属络合物、多核或稠合芳环化合物、茈萜衍生物、香豆素衍生物、苯乙烯基亚芳基衍生物、噻咯(silole)衍生物、噁唑衍生物、噁噻唑(oxathiazole)衍生物和噁二唑衍生物。在高分子量化合物的情况中,其合适的实例包括聚对苯撑衍生物、聚对苯撑亚乙烯基衍生物、聚噻吩衍生物和聚乙炔衍生物。合适的具体例包括但不限于下述发光材料(IV-1)~(IV-17)。在发光材料(IV-13)~(IV-17)中,V表示选自上文所示的用作V的基团(7)~(17)的官能团,n和j各自表示1或者2以上的整数。

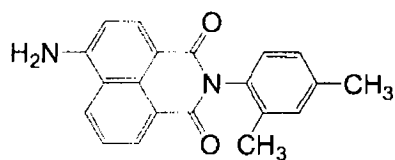
[0198]



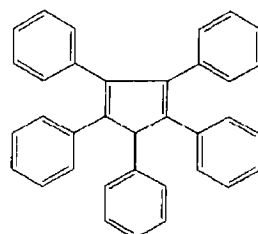
(IV-1)



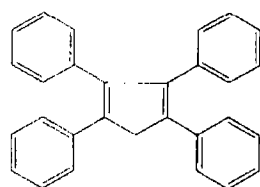
(IV-2)



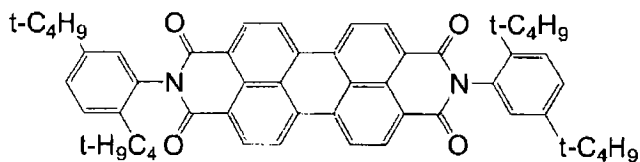
(IV-3)



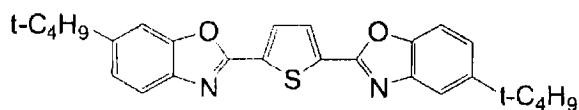
(IV-4)



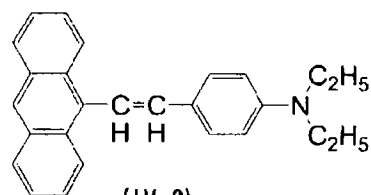
(IV-5)



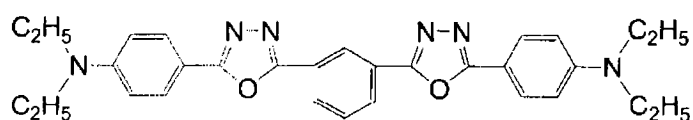
(IV-6)



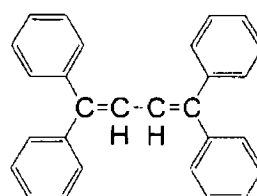
(IV-7)



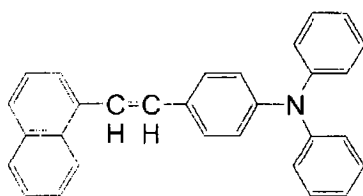
(IV-8)



(IV-9)

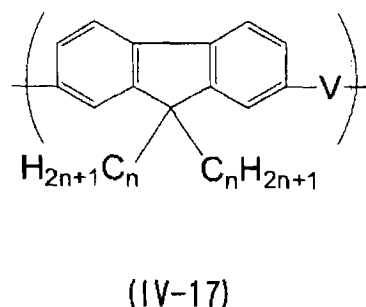
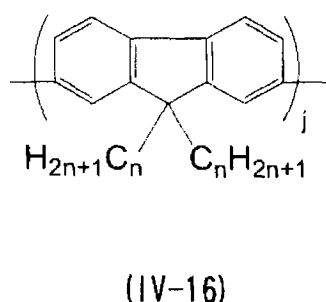
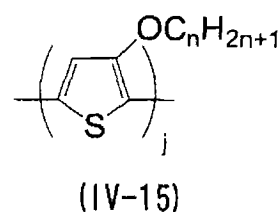
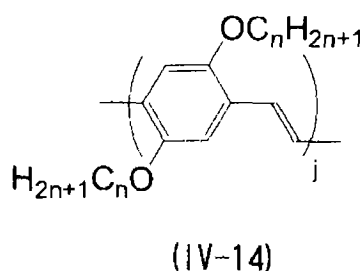
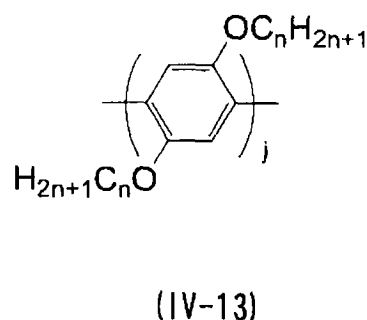
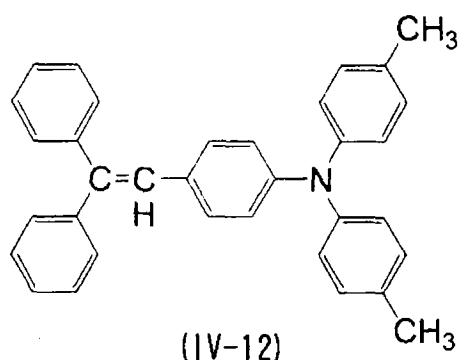


(IV-10)



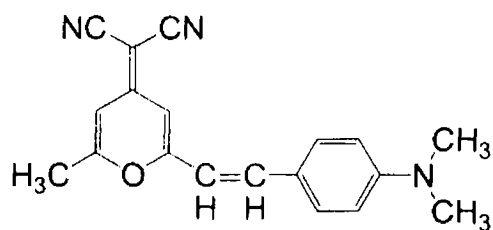
(IV-11)

[0199]

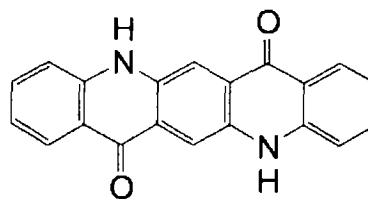


[0200] 为了改善器件的耐久性或发光效率,发光材料或电荷输送性聚酯可以掺杂有作为客体材料的染料化合物,其中此染料化合物不同于所述发光材料。发光层中染料化合物的掺杂率可以为约 0.001 质量%~40 质量%,优选约 0.001 质量%~10 质量%。可用于此掺杂的染料化合物可以为与发光材料和电荷输送性聚酯具有优异的相容性且不妨碍作为发光层的优异的薄膜的形成的有机化合物。其合适的实例包括香豆素衍生物、DCM 衍生物、喹吖啶酮衍生物、红荧烯衍生物、卟啉衍生物和 Ir、Eu、Pt 等的金属络合化合物。其优选具体例包括但不限于下述染料化合物 (V-1)~(V-6)。

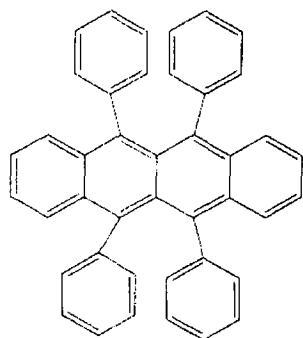
[0201]



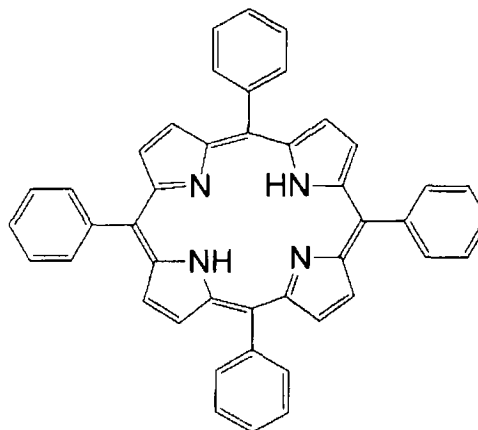
(V-1)



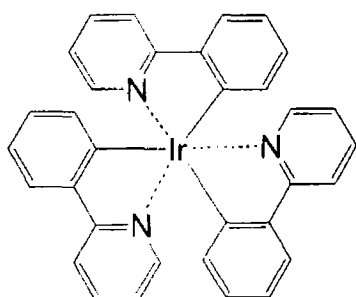
(V-2)



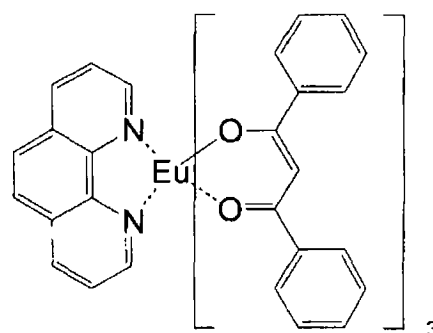
(V-3)



(V-4)



(V-5)



(V-6)

[0202] 在图1~4中所示的各有机电致发光器件的情况中,例如金属、金属氧化物和金属氟化物等能够真空沉积并且对于电子注入具有较低的功函数的那些材料,可以用于背面电极7。金属的实例包括镁、铝、金、银、铟、锂、钙和其合金。金属氧化物的实例包括氧化锂、氧化镁、氧化铝、氧化铟锡、氧化锡、氧化铟、氧化锌和氧化铟锌。金属氟化物的实例包括氟化锂、氟化镁、氟化铟、氟化钙和氟化铝。可以在背面电极7上设置保护层,以便防止有机电致发光器件由于水分或氧气而劣化。

[0203] 保护层用材料的具体例包括如In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag和Al等金属、如MgO、SiO₂和TiO₂等金属氧化物和如聚乙烯树脂、聚脲树脂和聚酰亚胺树脂等树脂。如真空汽相沉积法、溅射法、等离子聚合法、CVD法和涂布法等技术可以用于形成保护层。

[0204] 图1~4中各自所示的有机电致发光器件可以通过在透明电极2上依次形成与有

机电致发光器件的层结构相对应的个体层而形成。选自空穴输送层和空穴注入层中的至少一层 3、发光层 4 和选自电子输送层和电子注入层中的至少一层 5 或者具有电荷输送能力的发光层 6 可以通过经真空汽相沉积法或者经使用涂布液的旋涂法、流延法、浸渍法或喷墨法来设置各材料而形成在透明电极 2 上,所述涂布液是通过将此材料溶解或分散在合适的有机溶剂中而获得的。在上述方法中,优选喷墨法,因为此方法使仅仅必要量的层形成材料涂布到需要的像素的位置上,减少了材料的不必要消耗,因此对地球环境无害,能够获得高精细图案并且容易应用于大型面板,提供了在进行印刷的材料中的更大的自由度等。具体而言,有机电致发光器件的制造方法特别优选具有通过喷墨法来涂布含有溶于溶剂中的有机化合物层的构成成分的涂布液的涂布步骤。

[0205] 在使用喷墨法的情况中,将有机化合物层用涂布液用于替代油墨,并且将液滴状的有机化合物层用涂布液从液滴排出头排出,从而在基板的所需位置上形成所需厚度和形状的有机化合物层。

[0206] 液滴排出头的基本结构和原理可以与用于喷墨打印机的记录头的基本结构和原理相同。即,可以使用以下方法:通过向有机化合物层用涂布液施加如压力或热等外部刺激,经喷嘴排出液滴状的有机化合物层用涂布液(使用压电器件的压式喷墨系统、利用热沸腾现象的热喷墨系统)。

[0207] 在示例性实施方式的有机电致发光器件的制造中,外部刺激优选为压力而不是热。原因如下。在外部刺激为热的情况中,在从有机化合物层用涂布液经喷嘴排出直至通过提供在基板上的有机化合物层用涂布液中的溶剂的挥发而形成涂膜(固化)的喷墨印刷过程中,有机化合物层用涂布液的粘度被热显著地改变;因此,有时难以控制流平(leveling)性和图案化精度。而且,不能利用耐热性较差的电荷输送性聚酯,从而限制了材料选择的自由。

[0208] 利用喷墨法的示例性实施方式中的有机电致发光器件的制造中所用的设备除液滴排出头以外,必要时还可以具有另外的装置,例如将需在其上形成有机电致发光器件的基板固定的固定装置、传送基板的传送装置和在基板的平面方向以扫描方式移动液滴排出头的液滴排出头扫描装置。

[0209] 有机化合物层用涂布液的组成和物理性质没有特别的限制,但是有机化合物层用涂布液的粘度优选为在 25℃时为 0.01cps ~ 1000cps(更优选 1cps ~ 100cps)。

[0210] 当粘度小于 0.01cps 时,涂布到基板上的有机化合物层用涂布液容易在基板的平面方向铺展,从而存在难以调整涂层厚度并且图像化精度劣化的情况。当粘度高于 1000cps 时,有机化合物层用涂布液的粘度太高,以至有时容易发生排出故障。

[0211] 可以通过调整电荷输送性聚酯的含量、必要时添加的其他可选添加成分的含量和电荷输送性聚酯的分子量等而将有机化合物层用涂布液的粘度调整到所需值。

[0212] 选自空穴输送层和空穴注入层中的至少一层 3、发光层 4 和选自电子输送层和电子注入层中的至少一层 5 或者具有电荷输送能力的发光层 6 的厚度各自优选为 10 μm 或 10 μm 以下,更优选为 0.001 μm ~ 5 μm。各上述材料(非共轭聚合物、发光材料等)的分散状态可以为分子分散状态或者如微晶等颗粒状态。使用涂布液的成膜法所用的分散溶剂应考虑各材料的分散性和溶解性来选择,以便实现分子分散状态。可以使用球磨机、砂磨机、涂料摇动器、磨碎机、匀化器或超声波等将材料分散为颗粒状态。

[0213] 在图 1 或 2 中所示的有机电致发光器件的情况中, 示例性实施方式的有机电致发光器件通过利用如真空沉积或溅射等方法在选自电子输送层和电子注入层中的至少一层 5 上形成背面电极 7 而获得。

[0214] 在图 3 中所示的有机电致发光器件的情况中, 示例性实施方式的有机电致发光器件通过例如利用真空沉积或溅射在发光层 4 上或者在具有电荷输送能力的发光层 6 上形成背面电极 7 而获得。

[0215] 示例性实施方式中的有机电致发光器件可以用于例如显示器、电子纸、背光灯、照明光源、电子照相曝光装置、标识和招牌。

[0216] 下面, 对示例性实施方式中的显示装置进行详细说明。

[0217] 示例性实施方式中的有机电致发光器件具有上述的示例性实施方式中的有机电致发光器件和驱动此有机电致发光器件的驱动单元。

[0218] 如图 1 ~ 4 中所示, 显示装置的具体例为包含电压施加装置 9 作为驱动单元的装置, 该电压施加装置 9 与有机电致发光器件的一对电极 (电极 2 和背面电极 7) 连接, 并且在此对电极之间施加直流电压。

[0219] 对于使用电压施加装置 9 的有机电致发光器件的驱动方法, 可以通过例如在此对电极之间以 $1\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 200\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度施加 $4\text{V} \sim 20\text{V}$ 的直流电压使有机电致发光器件发光。

[0220] 在上述说明中, 通过参照最小单元 (一个像素单元) 对示例性实施方式中的有机电致发光器件进行了说明。不过, 所述有机电致发光器件可以应用到将多个像素单元 (有机电致发光器件) 排列为矩阵状和线段状中的至少一种的显示装置。在将有机电致发光器件排列为矩阵状的情况中, 可以仅将电极排列为矩阵状, 或者可以将所述一层或一层以上的有机化合物层以及电极排列为矩阵状。在将有机电致发光器件排列为示例性实施方式中的线段状的情况中, 可以仅将电极排列为线段状, 或者可以将所述一层或一层以上的有机化合物层以及电极排列为线段状。排列为矩阵状或线段状的一层或一层以上的有机化合物层能够通过上述喷墨法容易地制得。

[0221] 作为驱动显示装置的方法, 可以使用本领域的常规公知技术, 例如单纯矩阵驱动 (排列有多个行电极和多个列电极, 在扫描驱动行电极时根据与各行电极对应的图像信息一起驱动列电极) 或有源矩阵驱动 (具有分配给各像素的像素电极) 。

[0222] 实施例

[0223] 下面, 将通过参照实施例对本发明进行更详细的说明。不过, 这些实施例意图不是限定本发明的范围。

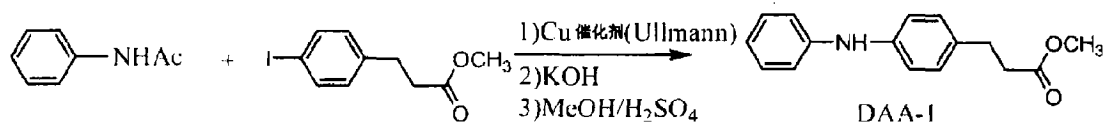
[0224] 实施例 1

[0225] 合成例 1

[0226] 将乙酰苯胺 (25.0g)、4-碘代苯丙酸甲酯 (64.4g)、碳酸钾 (38.3g)、五水合硫酸铜 (2.3g) 和正十三烷 (50ml) 导入 500ml 三颈烧瓶, 在氮气流中在搅拌下在 230°C 加热 20 小时。反应完成后, 向其中添加氢氧化钾 (15.6g) 的乙二醇 (300ml) 溶液, 在氮气流中将混合物加热回流 3.5 小时, 然后冷却至室温 (25°C)。将反应液倒入 1L 的蒸馏水中, 并用盐酸中和, 从而得到晶体沉淀。通过抽滤收集晶体, 用水洗涤, 转移到 1L 烧瓶中。向其中添加甲苯 (500ml), 然后在通过共沸除水的同时将混合物加热回流。向其中添加浓硫酸 (1.5ml) 的甲

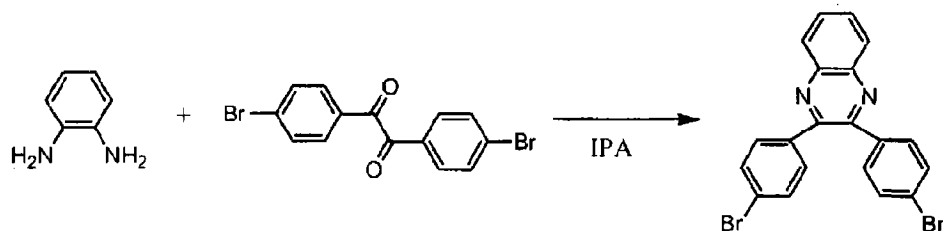
醇 (300ml) 溶液,之后在氮气流中加热回流 5 小时。在反应完成后,用甲苯萃取生成物,并用蒸馏水洗涤有机层。然后,将有机层用无水硫酸钠干燥,减压除去溶剂,并用己烷重结晶,从而得到 36.5g 的 DAA-1。

[0227]



[0228] 然后将 1,2- 苯二胺 (2.9g) 和 4,4'- 二溴苯偶酰 (10g) 导入装有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的 500ml 三颈烧瓶,之后用 200ml 异丙基醚溶解。在用磁力搅拌器搅拌下将混合物加热回流 1 小时。在通过 TLC(己烷 / 乙酸乙酯 = 3/1) 确认 1,2- 苯二胺的点消失之后,将反应混合物冷却至室温 (25℃)。反应中晶体析出,并通过抽滤进行收集。用 50ml 的甲醇洗涤晶体,然后在 70℃ 真空干燥 15 小时,从而得到喹啉二卤化衍生物 [中间体 1A] (10g)。

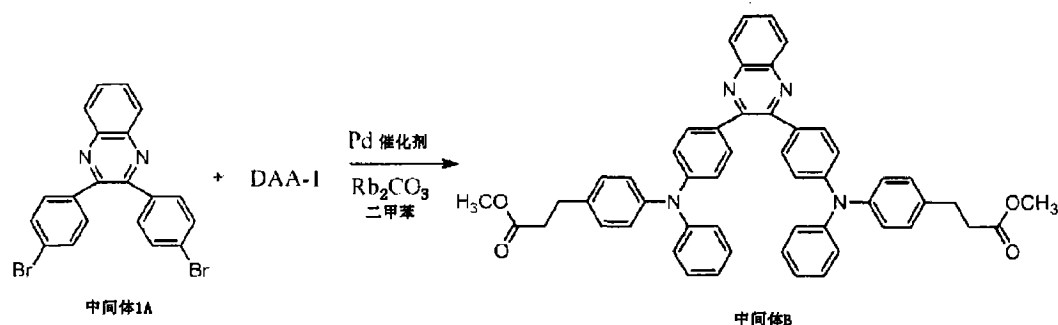
[0229]



中间体 1A

[0230] 然后,将 DAA-1 (8.0g)、中间体 1A (6.3g)、乙酸钡 (II) (150mg) 和碳酸铷 (19.6g) 导入装有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的 200ml 三颈烧瓶,之后溶于 50ml 的二甲苯。向其中快速添加三 (叔丁基) 膦 (420mg),在氮气气氛中用磁力搅拌器搅拌下将混合物加热回流 9 小时。在通过 TLC(己烷 / 乙酸乙酯 = 3/1) 确认中间体 1A 的点消失之后,将反应混合物冷却至室温 (25℃)。在通过硅藻土抽滤除去无机物之后,将反应混合物用稀盐酸 (100ml)、水 (200ml × 3) 和饱和食盐水 (200ml × 1) 依次洗涤,直到此混合物变为中性。将反应混合物用无水硫酸钠干燥,通过硅胶柱色谱 (己烷 / 乙酸乙酯 = 3/1) 纯化,然后在 70℃ 真空干燥 15 小时,从而得到收率为 46% 的中间体 1B (5.2g)。中间体 1B 的熔点为 135 ~ 136℃。

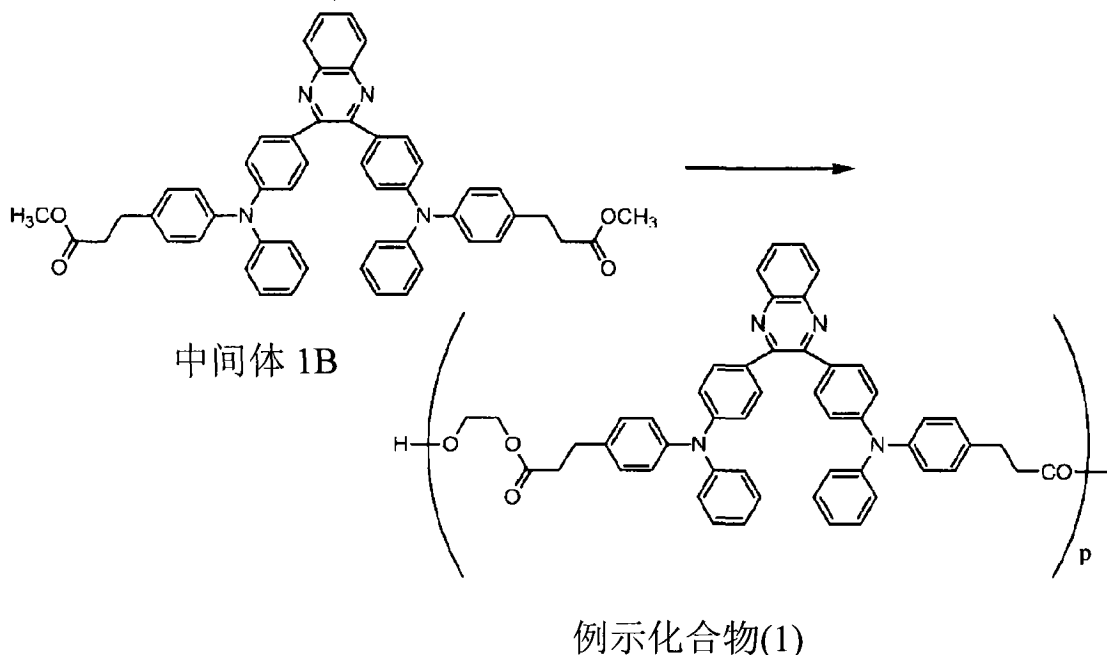
[0231]



[0232] 然后,将 1.5g 的中间体 1B、10ml 的乙二醇和 0.02g 的四丁氧基钛导入 50ml 三颈茄形烧瓶,在氮气气氛中在搅拌下将混合物在 200℃ 加热 5 小时。在通过 TLC 确认原料 1 的消失之后,在 50Pa 的减压下将混合物加热至 210℃,并使其在蒸出乙二醇的同时反应 6 小

时。然后将混合物冷却至室温 (25℃), 并溶入 50ml 的四氢呋喃中, 通过经 0.5 μm 的聚四氟乙烯 (PTFE) 过滤器过滤来滤出不溶物。在减压下从滤液中除去溶剂, 然后将残留物溶于 300ml 的一氯代苯中, 并用 1N HCl (300ml) 和水 (500ml×3) 依次洗涤。在减压下将一氯代苯溶液蒸发至体积为 30ml, 并滴加到 800ml 的乙酸乙酯/甲醇 (1/3) 混合物中, 从而再沉淀出聚合物。滤出如此获得的聚合物, 用甲醇洗涤, 在 60℃ 真空干燥 16 小时, 从而得到 0.9g 的聚合物 [例示化合物 (1)]。通过凝胶渗透色谱 (GPC) (HLC-8120GPC, 由 Tosoh Corporation 制造) 对此聚合物的分子量进行的分析显示 M_w 为 6.1×10^4 (苯乙烯换算) 而 M_w/M_n 为 1.01, 并且根据单体分子量确定的聚合度 p 为 76。

[0233]



[0234] 器件的制备

[0235] 通过使用条形光掩模的光刻将形成于透明绝缘基板上的 ITO (三容真空社制造) 图案化, 然后刻蚀, 由此形成条形 ITO 电极 (宽度 2mm)。之后, 将此 ITO 玻璃基板依次在中性洗涤液、超纯水、丙酮 (电子工业用, 关东化学制造) 和异丙醇 (电子工业用, 关东化学制造) 超声处理各 5 分钟, 由此洗净玻璃基板, 然后用旋涂机干燥。制备电荷输送性聚酯 [例示化合物 (1)] 的 5 重量% 一氯代苯溶液, 经 0.1 μm PTFE 过滤器过滤, 通过浸渍法涂布到基板上, 从而形成厚度为 0.050 μm 的薄膜作为空穴输送层。将例示化合物 (IV-1) 作为发光材料汽相沉积, 以形成厚度为 0.055 μm 的发光层。使用设有条形孔的金属掩模, 将 Mg-Ag 合金共沉积到其上以形成宽度为 2mm 且厚度为 0.15 μm 的背面电极, 从而使得背面电极与 ITO 电极相交叉。所形成的有机电致发光器件的有效面积为 0.04cm²。

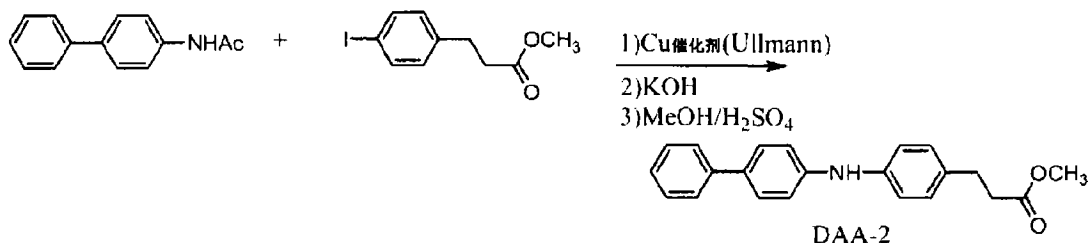
[0236] 实施例 2

[0237] 合成例 2

[0238] 将 4-苯基乙酰苯胺 (4.0g)、4-碘代苯丙酸甲酯 (6.4g)、碳酸钾 (3.9g) 和五水合硫酸铜 (0.40g) 导入装有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的 100ml 三颈烧瓶, 然后溶于邻二氯苯 (20ml)。在氮气气氛中在搅拌下将混合物在 185℃ 加热 13 小时。反应完成后, 向其中添加氢氧化钾 (1.3g) 的乙二醇 (25ml) 溶液, 在氮气气氛中将混合物加热回流 5 小时。反应

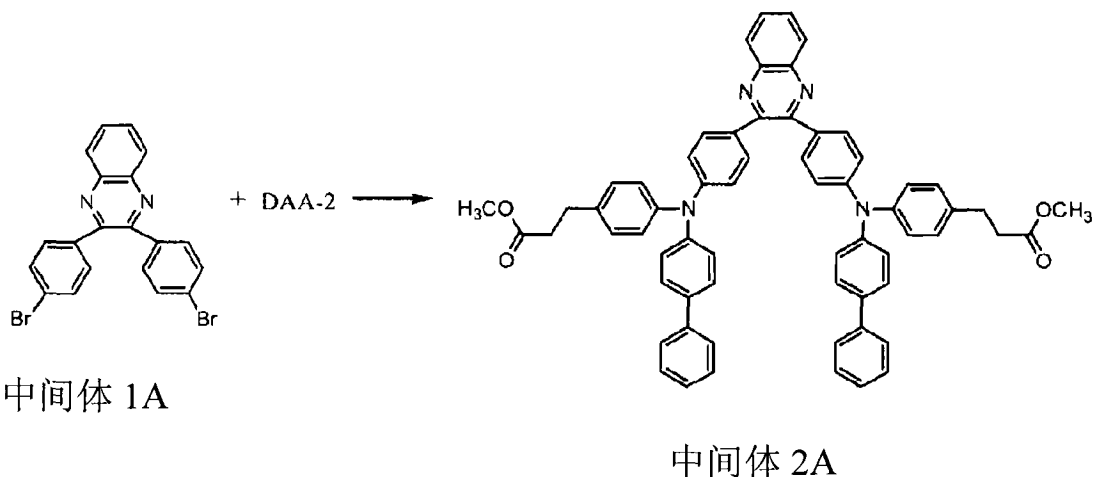
完成后,将反应混合物冷却至室温(25℃),然后倒入水(200ml)中,并用盐酸中和,从而得到晶体沉淀。过滤收集晶体,用水洗涤,转移到 1L 烧瓶中。向其中添加甲苯(300ml),然后在通过共沸除水的同时将混合物加热回流。添加浓硫酸(0.5ml)的甲醇(100ml)溶液,在氮气流中将混合物加热回流 3 小时。在反应完成后,将反应混合物倒入蒸馏水中,并用甲苯萃取。用蒸馏水洗涤甲苯层,然后用无水硫酸钠干燥,减压除去溶剂,并用乙酸乙酯/己烷的混合物重结晶,从而得到 3.2g 的 DAA-2。

[0239]



[0240] 然后,将 DAA-2(2.1g)、中间体 1A(1.4g)、乙酸钬(II)(36mg)和碳酸铷(4.4g)导入装有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的 200ml 三颈烧瓶,之后溶于 30ml 的二甲苯。向其中快速添加三(叔丁基)膦(97mg),在氮气气氛中用磁力搅拌器搅拌下将混合物加热回流 5 小时。在通过 TLC(己烷/乙酸乙酯=3/1)确认中间体 1A 的点消失之后,将反应混合物冷却至室温(25℃)。在通过经硅藻土抽滤除去无机物之后,将反应混合物用稀盐酸(20ml)、水(50ml×3)和饱和食盐水(50ml×1)依次洗涤,直到此混合物变为中性。将反应混合物用无水硫酸钠干燥,通过硅胶柱色谱(己烷/乙酸乙酯=3/1)纯化,用 100ml 的丙酮/甲醇的沸腾混合物洗涤,并在 70℃真空干燥 15 小时,从而得到收率为 17%的中间体 2A(0.5g)。中间体 2A 的熔点为 177~178℃。

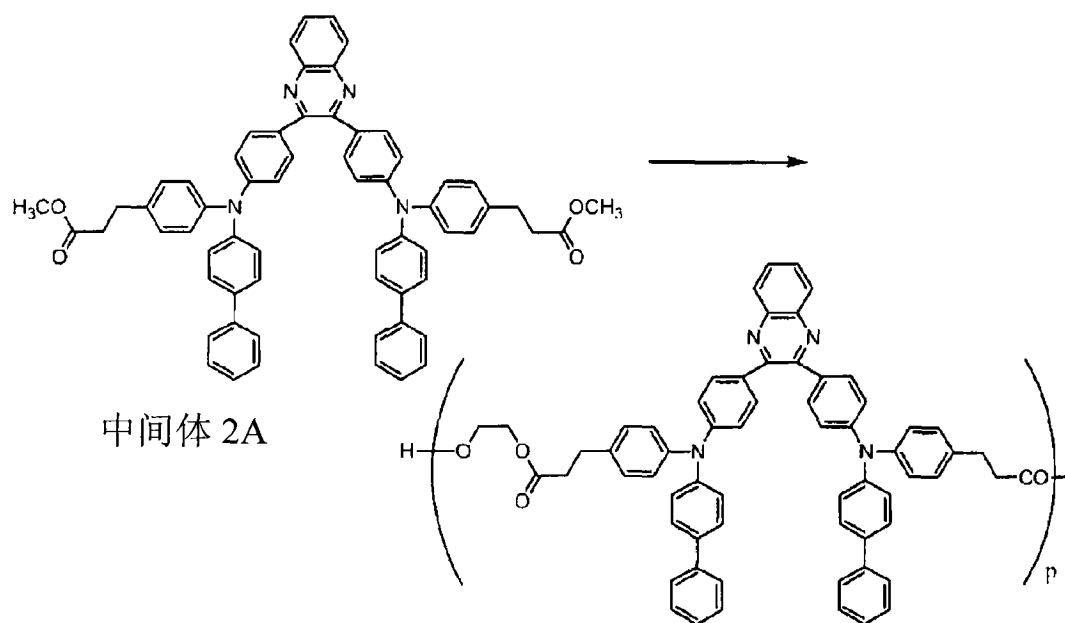
[0241]



[0242] 将 1.2g 的中间体 2A、10ml 的乙二醇和 0.02g 的四丁氧基钛导入 50ml 三颈茄形烧瓶,在氮气气氛中在搅拌下在 200℃加热 7 小时。在通过 TLC 确认原料的消失之后,在 50Pa 的减压下将混合物加热至 210℃,并使其在蒸出乙二醇的同时反应 6 小时。然后将混合物冷却至室温(25℃),并溶入 50ml 的四氢呋喃中,通过经 0.5 μm 的聚四氟乙烯(PTFE)过滤器过滤滤出不溶物。在减压下从滤液中除去溶剂,然后将残留物溶于 300ml 的一氯代苯中,并用 1N HCl(300ml)和水(500ml×3)依次洗涤。在减压下将一氯代苯溶液蒸发至体积为 30ml,并滴加到 800ml 的乙酸乙酯/甲醇(1/3)混合物中,从而再沉淀出聚合物。滤出如

此获得的聚合物,用甲醇洗涤,在 60℃真空干燥 16 小时,从而得到 0.9g 的聚合物 [例示化合物 (9)]。通过凝胶渗透色谱 (GPC) 对此例示化合物 (9) 的分子量进行的分析显示 M_w 为 1.0×10^5 (苯乙烯换算) 而 M_w/M_n 为 1.3,并且根据单体分子量确定的聚合度 p 为 86。

[0243]



例示化合物(9)

[0244] 器件的制备

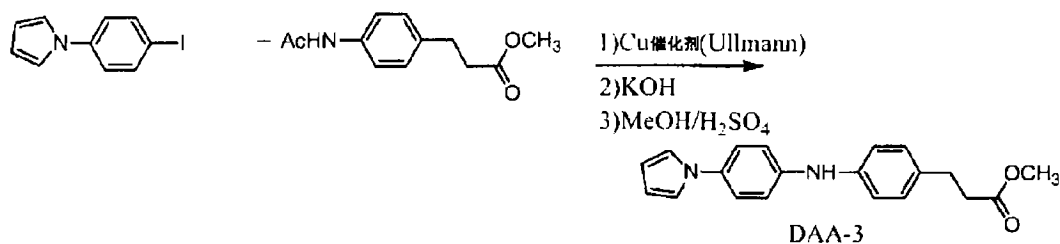
[0245] 将含有 1 重量份的电荷输送性聚酯 [例示化合物 (9)]、4 重量份的聚 (N-乙基吡唑) 和 10 重量%的例示化合物 (IV-1) 的二氯乙烷溶液通过 0.1 μ m PTFE 过滤器过滤。通过用上述溶液旋涂以与实施例 1 相同的方式刻蚀和清洗从而形成宽度为 2mm 的条形 ITO 电极的 ITO 玻璃基板而进行涂布,由此形成厚度为 0.15 μ m 的具有电荷输送能力的发光层。在充分干燥后,将 Mg-Ag 合金共沉积到其上以形成宽度为 2mm 且厚度为 0.15 μ m 的背面电极,从而使得背面电极与 ITO 电极相交叉。所形成的有机电致发光器件的有效面积为 0.04cm²。

[0246] 实施例 3

[0247] 合成例 3

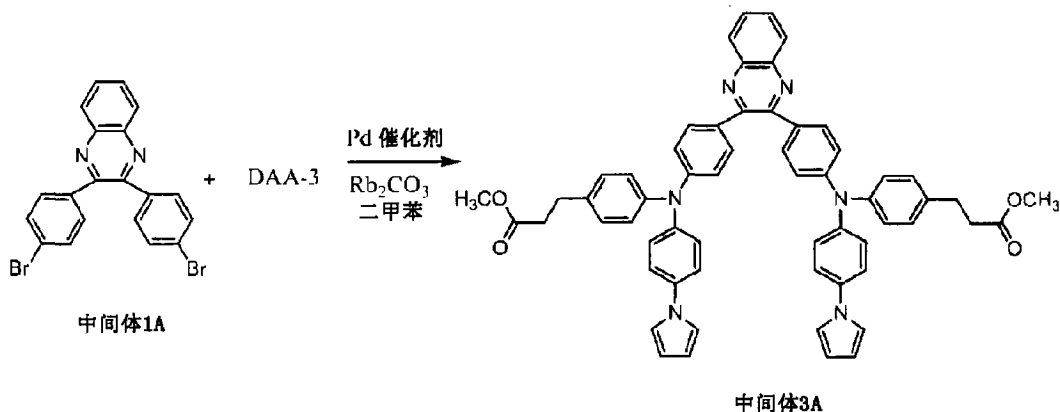
[0248] 将 N-(4-碘代苯基)吡咯 (16g)、3-(4-乙酰氨基苯基)丙酸甲酯 (14g)、碳酸钾 (8.3g) 和五水合硫酸铜 (1.3g) 导入装有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的 300ml 三颈烧瓶,然后溶于邻二氯苯 (50ml)。在氮气气氛中在搅拌下将混合物在 180℃加热 24 小时。反应完成后,向其中添加氢氧化钾 (4.5g) 的乙二醇 (100ml) 溶液,在氮气气氛中将混合物加热回流 4 小时。反应后,将反应混合物冷却至室温 (25℃),然后倒入水 (300ml) 中,并用盐酸中和,从而得到晶体沉淀。过滤收集晶体,用水洗涤,转移到 1L 烧瓶中。向其中添加甲苯 (300ml),然后在通过共沸除水的同时将混合物加热回流,然后添加甲醇 (400ml) 和对甲苯磺酸 (1.0g),在氮气流中将混合物加热回流 4 小时。在反应完成后,将反应混合物倒入 1.0L 的蒸馏水中,并用甲苯萃取。用蒸馏水洗涤甲苯层,在用无水硫酸钠干燥之后,减压除去溶剂,用 10g 的活性白土处理所得残留物,并用甲苯/己烷混合物重结晶,从而得到 13g 的 DAA-3。

[0249]



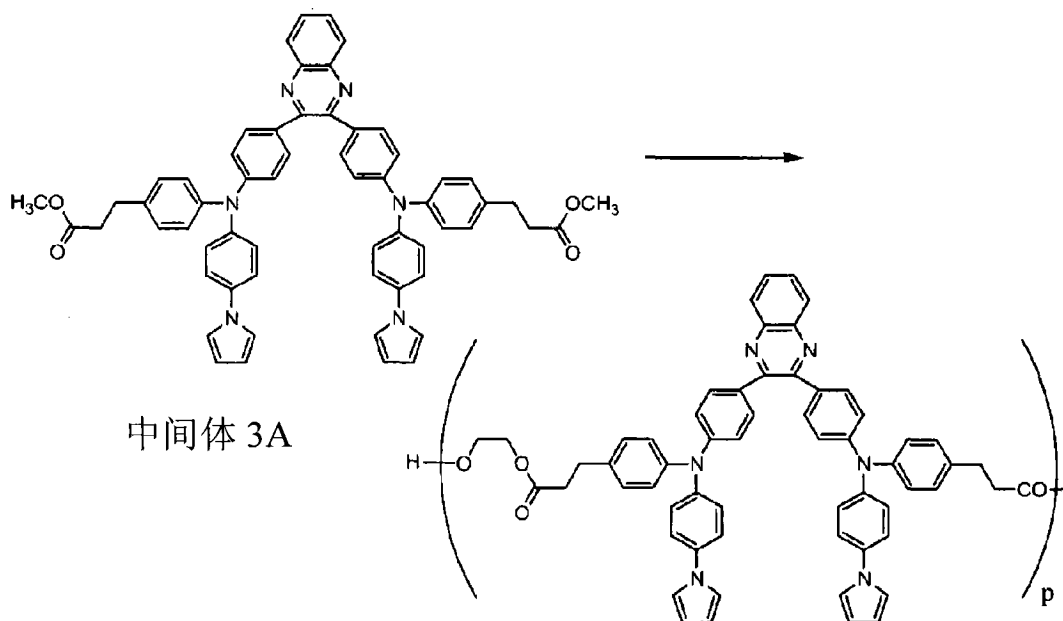
[0250] 然后,将 DAA-3 (1.4g)、中间体 1A (0.9g)、乙酸钬 (II) (22mg) 和碳酸铷 (2.8g) 导入装有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的 100ml 三颈烧瓶,之后溶于 50ml 的二甲苯。向其中快速添加三(叔丁基)膦 (100mg),在氮气气氛中用磁力搅拌器搅拌下将混合物加热回流 8 小时。在通过 TLC (己烷/乙酸乙酯 = 3/1) 确认中间体 1A 的点消失之后,将反应混合物冷却至室温 (25°C)。在通过经硅藻土抽滤除去无机物之后,将反应混合物用稀盐酸 (20ml)、水 (50ml × 3) 和饱和食盐水 (50ml × 1) 依次洗涤,直到此混合物变为中性。在用无水硫酸钠干燥之后,减压除去溶剂,并将残留物用 2.0g 的活性白土处理,从而除去有色杂质,然后用 100ml 的甲醇洗涤,并在 70°C 真空干燥 15 小时,从而得到收率为 65% 的中间体 3A (1.2g)。

[0251]



[0252] 将 1.2g 的中间体 3A 导入 50ml 三颈茄形烧瓶,在氮气气氛中向其中添加处于乙二醇 (10ml) 中的原钛酸四丁酯单体 (10mg),脱气之后,使混合物在 200°C 反应 5 小时。之后,加热混合物并使其在 40Pa 的减压下在 230°C 反应 5 小时。然后将混合物冷却至室温 (25°C),并在加热下溶于 50ml 的一氯代苯中,通过经 0.5 μm 的 PTFE 过滤器加压过滤滤出不溶物,在搅拌下将滤液滴加到 700ml 的乙酸乙酯/甲醇混合物中,从而再沉淀出聚合物。通过抽滤收集如此获得的聚合物,然后用 500ml 的甲醇洗涤并干燥,从而得到 0.9g 的聚合物 [例示化合物 (33)]。通过凝胶渗透色谱 (GPC) 对此例示化合物 (33) 的分子量进行的分析显示 M_w 为 5.4×10^4 (苯乙烯换算) 而 M_w/M_n 为 1.8,并且根据单体分子量确定的聚合度 p 为 59。

[0253]



例示化合物(33)

[0254] 器件的制备

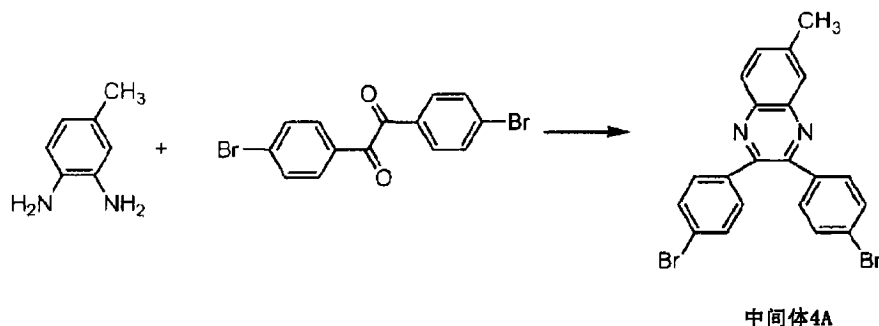
[0255] 在以与实施例 1 相同的方式刻蚀和清洗的 IT0 玻璃基板上, 以与实施例 1 相类似的方式将电荷输送性聚酯 [例示化合物 (33)] 形成为厚度为 $0.050\ \mu\text{m}$ 的空穴输送层。将例示化合物 (IV-1) 和例示化合物 (V-1) 形成为厚度为 $0.065\ \mu\text{m}$ 的发光层, 将例示化合物 (IV-9) 形成为厚度为 $0.030\ \mu\text{m}$ 的电子输送层。然后, 将 Mg-Ag 合金共沉积到其上以形成宽度为 2mm 且厚度为 $0.15\ \mu\text{m}$ 的背面电极, 从而使得背面电极与 IT0 电极相交叉。所形成的有机电致发光器件的有效面积为 0.04cm^2 。

[0256] 实施例 4

[0257] 合成例 4

[0258] 将 3,4-二氨基甲苯 (3.3g) 和 4,4'-二溴苯偶酰 (10g) 导入装有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的 500ml 三颈烧瓶,然后溶于 200ml 异丙基醚。在用磁力搅拌器搅拌下将混合物加热回流 1 小时。在通过 TLC(己烷/乙酸乙酯=3/1) 确认 3,4-二氨基甲苯的点消失之后,将反应混合物冷却至室温 (25℃)。反应中晶体析出,并通过抽滤收集该晶体。用 50ml 的甲醇洗涤晶体,然后在 70℃真空干燥 15 小时,从而得到中间体 4A(8.5g)。

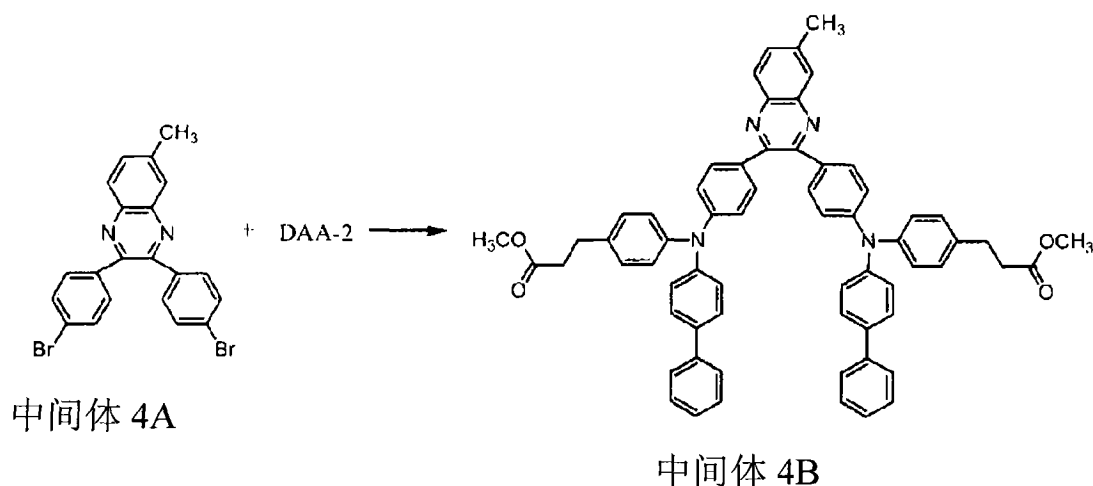
[0259]



[0260] 然后,将 DAA-2(6.7g)、中间体 4A(4.5g)、乙酸钬(II)(110mg)和碳酸铷(14g)导

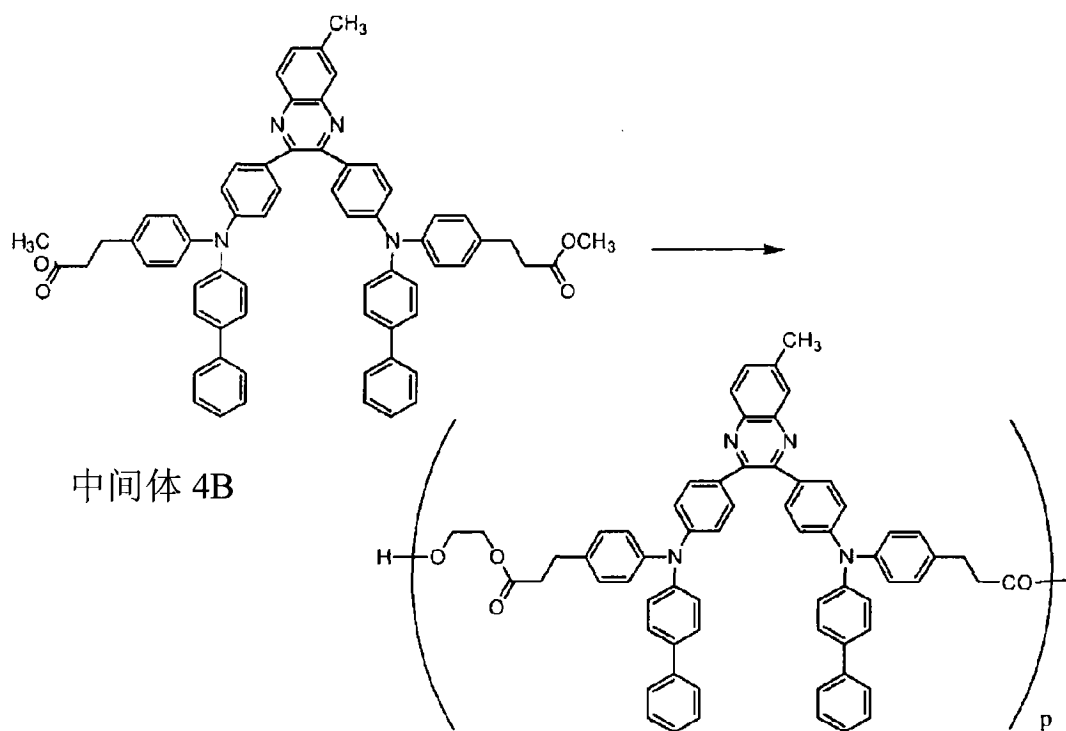
入装有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的 500ml 三颈烧瓶,之后用 200ml 的二甲苯溶解。向其中快速添加三(叔丁基)膦(800mg),在氮气气氛中用磁力搅拌器搅拌下将混合物加热回流 9 小时。在通过 TLC(己烷/乙酸乙酯=3/1)确认中间体 4A 的点消失之后,将反应混合物冷却至室温(25℃)。在通过硅藻土抽滤除去无机物之后,将反应混合物用稀盐酸(100ml)、水(200ml×3)和饱和食盐水(200ml×1)依次洗涤,直到此混合物变为中性。将反应混合物用无水硫酸钠干燥,通过硅胶柱色谱(己烷/乙酸乙酯=3/1)纯化,然后在 70℃真空干燥 15 小时,从而得到收率为 65%的中间体 4B(2.9g)。

[0261]



[0262] 将 1.2g 的中间体 4B 导入 50ml 三颈茄形烧瓶,在氮气气氛中向其中添加处于乙二醇(10ml)中的原钛酸四丁酯单体(10mg),脱气之后,使混合物在 200℃反应 6 小时。之后,在 56Pa 的减压下将混合物加热至 230℃并使其反应 7 小时。然后将混合物冷却至室温(25℃),并在加热下溶于 50ml 的一氯代苯中,通过经 0.5 μm 的 PTFE 过滤器加压过滤滤出不溶物,在搅拌下将滤液滴加到 800ml 的乙酸乙酯/甲醇混合物中,从而再沉淀出聚合物。通过抽滤收集如此获得的聚合物,然后用 500ml 的甲醇洗涤并干燥,从而得到 1.0g 的聚合物[例示化合物(17)]。通过凝胶渗透色谱(GPC)对此例示化合物(17)的分子量进行的分析显示 Mw 为 7.6×10^4 (苯乙烯换算)而 Mw/Mn 为 1.5,并且根据单体分子量确定的聚合度 p 为 80。

[0263]



[0264] 器件的制备

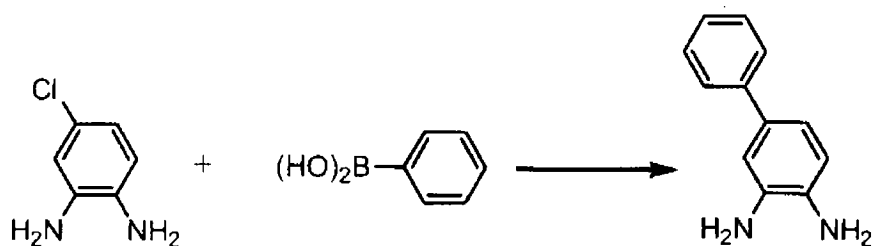
[0265] 在以与实施例 1 相同的方式刻蚀和清洗的 ITO 玻璃基板上, 以与实施例 1 相类似的方式通过喷墨法形成厚度为 $0.050\ \mu\text{m}$ 的电荷输送性聚酯 [例示化合物 (17)] 作为空穴输送层。通过旋涂将例示化合物 (IV-17) 和例示化合物 (V-5) 形成为厚度为 $0.065\ \mu\text{m}$ 的发光层。在充分干燥后, 在其上沉积厚度分别为 $0.08\ \mu\text{m}$ 和 $0.15\ \mu\text{m}$ 的 Ca 和 Al, 形成宽度为 2mm 且总厚度为 $0.23\ \mu\text{m}$ 的背面电极, 从而使得背面电极与 ITO 电极相交叉。所形成的有机电致发光器件的有效面积为 0.04cm^2 。

[0266] 实施例 5

[0267] 合成例 5

[0268] 在氮气气氛中将 2.9g 的三苯基膦合钯 (0)、 7.0g 的 4-氯-1,2-苯二胺、 50ml 的 2M 碳酸氢钠水溶液和 6.1g 苯基硼酸导入 300ml 三颈烧瓶, 溶于 100ml 的甲苯。在搅拌回流 5 小时之后, 通过 TLC 确认了反应的完成。之后, 将反应混合物用水洗涤直到混合物变为中性, 然后用硫酸钠干燥。在减压下蒸出溶剂, 并用乙醇重结晶, 从而得到 4.6g 的二氨基衍生物。

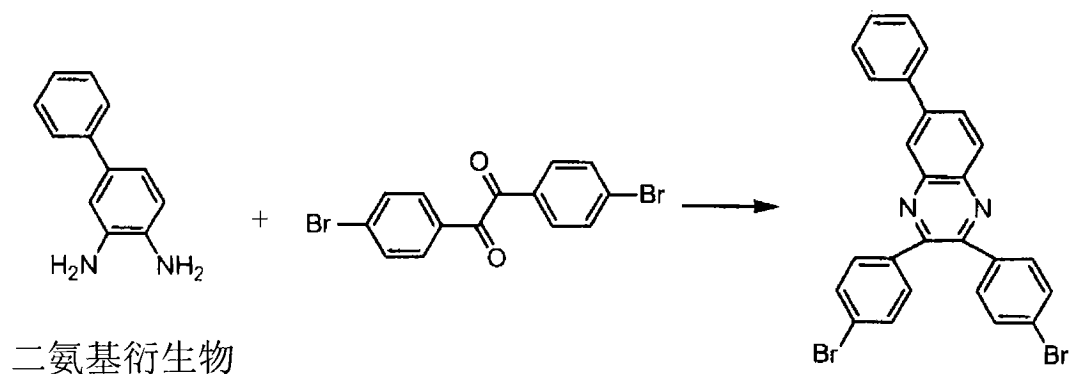
[0269]



二氨基衍生物

[0270] 然后将二氨基衍生物 (3.6g) 和 4,4'-二溴苯偶酰 (7.8g) 导入装有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的 500ml 三颈烧瓶,然后溶于 200ml 异丙基醚。在用磁力搅拌器搅拌下将混合物加热回流 1 小时。在通过 TLC(己烷/乙酸乙酯=3/1) 确认 1,2-苯二胺的点消失之后,将反应生成物冷却至室温 (25℃)。反应中晶体析出,并通过抽滤收集该晶体。用 100ml 的甲醇洗涤晶体,然后在 70℃ 真空干燥 15 小时,从而得到中间体 5A (8.0g)。

[0271]



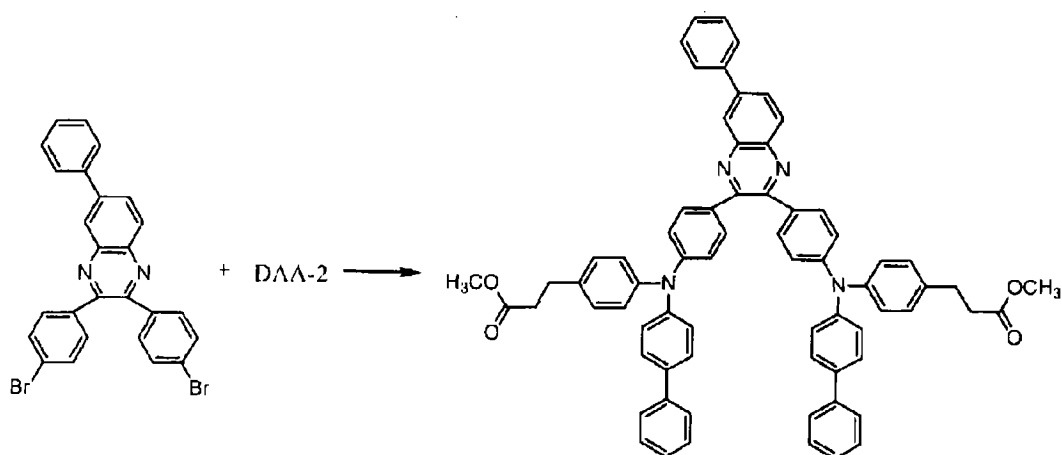
二氨基衍生物

中间体 5A

[0272] 然后,将 DAA-2 (6.7g)、中间体 5A (5.1g)、乙酸钬 (II) (110mg) 和碳酸铷 (14g) 导入装有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的 300ml 三颈烧瓶,之后溶于 200ml 的二甲苯。向其中快速添加三(叔丁基)膦 (800mg),在氮气气氛中用磁力搅拌器搅拌下将混合物加热回流 12 小时。在通过 TLC(己烷/乙酸乙酯=3/1) 确认中间体 5A 的点消失之后,将反应混合物冷却至室温 (25℃)。在通过经硅藻土抽滤除去无机物之后,将反应混合物用稀盐酸 (100ml)、水 (200ml×3) 和饱和食盐水 (200ml×1) 依次洗涤,直到此混合物变为中性。将反应混合物用无水硫酸钠干燥,通过硅胶柱色谱(己烷/乙酸乙酯=3/1) 纯化,然后在 70℃ 真空干燥 15 小时,从而得到收率为 53% 的

[0273] 中间体 5B (5.4g)。

[0274]

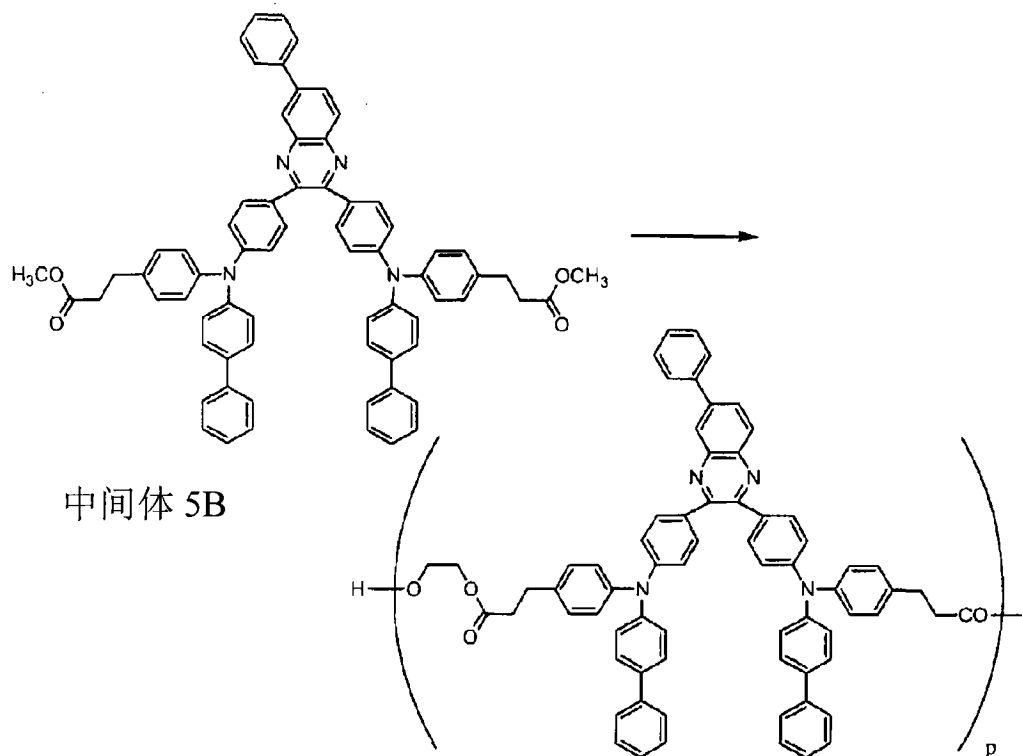


中间体 5A

中间体 5B

[0275] 将 1.0g 的中间体 5B 导入 50ml 三颈茄形烧瓶,在氮气气氛中向其中添加处于乙二醇 (10ml) 中的原钛酸四丁酯单体 (10mg),脱气之后,使混合物在 200℃ 反应 5 小时。之后,在 45Pa 的减压下将混合物加热至 210℃ 并使其反应 7 小时。然后将混合物冷却至室温 (25℃),并在加热下溶于 50ml 的一氯代苯中,通过经 0.5 μm 的 PTFE 过滤器加压过滤滤出不溶物,在搅拌下将滤液滴加到 1000ml 的甲醇中,从而再沉淀出聚合物。通过抽滤收集如此获得的聚合物,然后用 500ml 的乙酸乙酯/甲醇洗涤并干燥,从而得到 0.8g 的聚合物 [例示化合物 (25)]。通过凝胶渗透色谱 (GPC) 对此例示化合物 (25) 的分子量进行的分析显示 Mw 为 7.3×10^4 (苯乙烯换算) 而 Mw/Mn 为 1.6,并且根据单体分子量确定的聚合度 p 为 72。

[0276]



中间体 5B

例示化合物(25)

[0277] 器件的制备

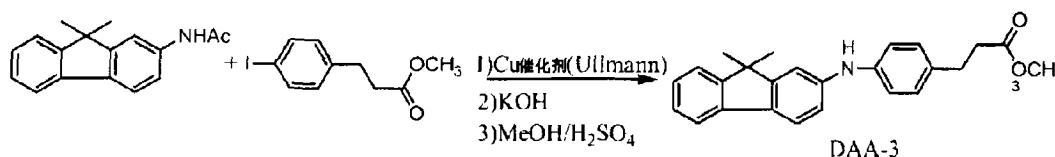
[0278] 制备电荷输送性聚酯[例示化合物(25)]的1.5重量%二氯乙烷溶液并通过0.1 μm PTFE 过滤器过滤。在以与实施例1相同的方式刻蚀和清洗从而形成宽度为2mm的条形ITO电极的ITO玻璃基板上,使用此溶液通过喷墨法形成厚度为0.05 μm 的空穴输送层。通过喷墨法将例示化合物(IV-14)用作发光材料形成厚度为0.050 μm 的发光层。在充分干燥后,在其上沉积厚度分别为0.08 μm 和0.15 μm 的Ca和Al,形成宽度为2mm且总厚度为0.23 μm 的背面电极,从而使得背面电极与ITO电极相交叉。所形成的有机电致发光器件的有效面积为0.04 cm^2 。

[0279] 实施例6

[0280] 合成例6

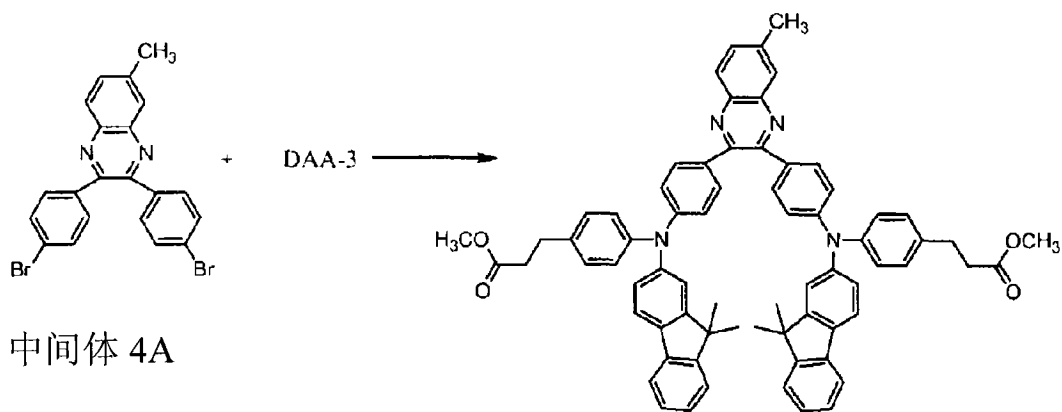
[0281] 将9,9-二甲基-2-乙酰氨基芴(5.0g)、4-碘代苯丙酸甲酯(6.0g)、碳酸钾(4.1g)和五水合硫酸铜(0.41g)导入装有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的100ml三颈烧瓶,然后溶于邻二氯苯(20ml)。在氮气气氛中在搅拌下将混合物在185 $^{\circ}\text{C}$ 加热13小时。反应完成后,向其中添加氢氧化钾(1.5g)的乙二醇(30ml)溶液,在氮气气氛中将混合物加热回流5小时。反应完成后,将反应混合物冷却至室温(25 $^{\circ}\text{C}$),然后倒入水(200ml)中,并用盐酸中和,从而得到晶体沉淀。过滤收集晶体,用水洗涤,转移到1L烧瓶中。向其中添加甲苯(300ml),在通过共沸除水的同时将混合物加热回流,然后添加浓硫酸(0.5ml)的甲醇(100ml)溶液,在氮气流中将混合物加热回流3小时。在反应完成后,将反应混合物倒入蒸馏水中,并用甲苯萃取。用蒸馏水洗涤甲苯层,在用无水硫酸钠干燥之后,减压除去溶剂,并用乙酸乙酯/己烷混合物重结晶,从而得到5.0g的DAA-3。

[0282]



[0283] 然后,将DAA-3(7.8g)、中间体4A(4.5g)、乙酸钬(II)(110mg)和碳酸铷(14g)导入装有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的300ml三颈烧瓶,之后溶于200ml的二甲苯。向其中快速添加三(叔丁基)膦(800mg),在氮气气氛中用磁力搅拌器搅拌下将混合物加热回流12小时。在通过TLC(己烷/乙酸乙酯=3/1)确认中间体4A的点消失之后,将反应混合物冷却至室温(25 $^{\circ}\text{C}$)。在通过经硅藻土抽滤除去无机物之后,将反应混合物用稀盐酸(100ml)、水(200ml $\times$ 3)和饱和食盐水(200ml $\times$ 1)依次洗涤,直到此混合物变为中性。将反应混合物用无水硫酸钠干燥,通过硅胶柱色谱(己烷/乙酸乙酯=3/1)纯化,然后在70 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥15小时,从而得到收率为60%的中间体6A(6.2g)。

[0284]

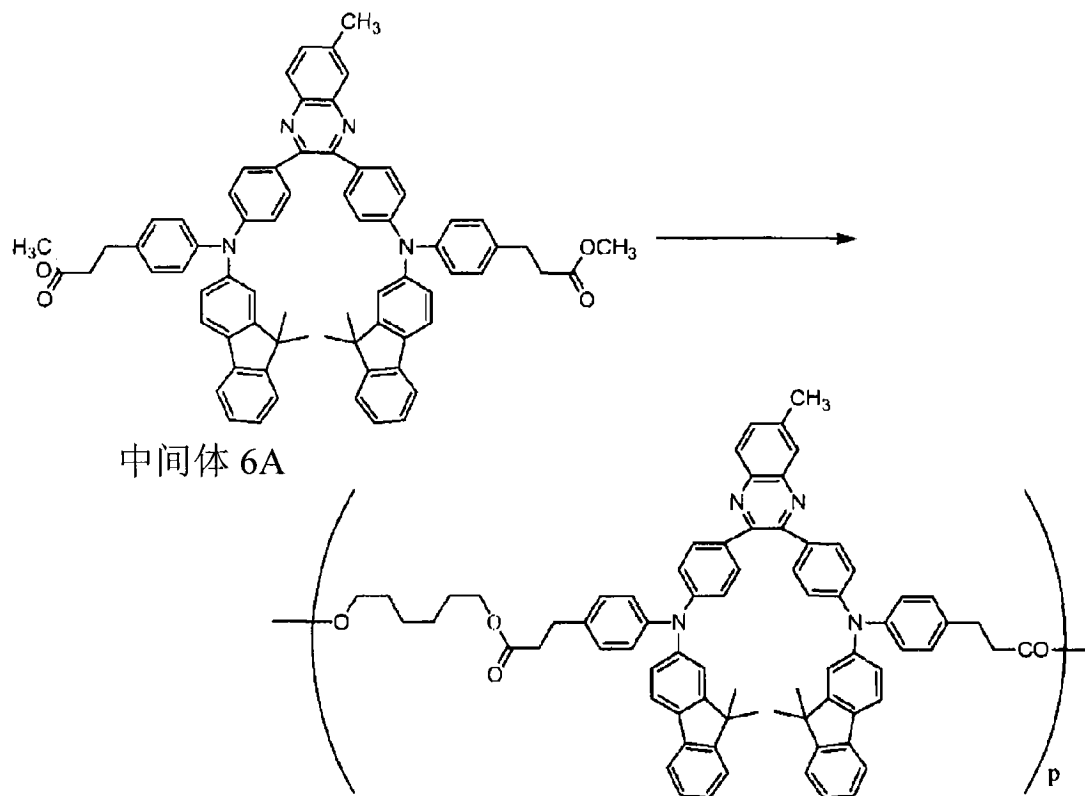


中间体 4A

中间体 6A

[0285] 将 1.0g 的中间体 6A 导入 50ml 三颈茄形烧瓶,在氮气气氛中向其中添加处于乙二醇 (10ml) 中的原钛酸四丁酯单体 (10mg),脱气之后,使混合物在 200℃ 反应 5 小时。之后,在 42Pa 的减压下将混合物加热至 200℃ 并使其反应 6 小时。然后将混合物冷却至室温 (25℃),并在加热下溶于 50ml 的一氯代苯中,通过经 0.5 μ m 的 PTFE 过滤器加压过滤滤出不溶物,在搅拌下将滤液滴加到 1000ml 的乙酸乙酯 / 甲醇中,从而再沉淀出聚合物。通过抽滤收集如此获得的聚合物,然后用 500ml 的乙酸乙酯 / 甲醇洗涤并干燥,从而得到 0.8g 的聚合物 [例示化合物 (64)]。通过凝胶渗透色谱 (GPC) 对此例示化合物 (64) 的分子量进行的分析显示 M_w 为 8.6×10^4 (苯乙烯换算) 而 M_w/M_n 为 1.4,并且根据单体分子量确定的聚合度 p 为 82。

[0286]



中间体 6A

例示化合物(64)

[0287] 器件的制备

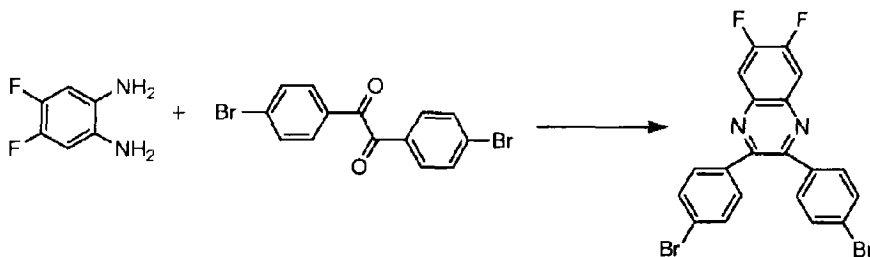
[0288] 在以与实施例 1 相同的方式刻蚀和清洗的 ITO 玻璃基板上, 以与实施例 1 相类似的方式将非共轭聚合物 [例示化合物 (64)] 形成厚度为 $0.050\ \mu\text{m}$ 的空穴输送性发光层。将例示化合物 (IV-9) 形成厚度为 $0.030\ \mu\text{m}$ 的电子输送层。之后, 以 2mm 的宽度, 在其上沉积厚度分别为 $0.005\ \mu\text{m}$ 和 $0.15\ \mu\text{m}$ 的 LiF 和 Al, 形成背面电极, 从而使得背面电极与 ITO 电极相交叉。所形成的有机电致发光器件的有效面积为 0.04cm^2 。

[0289] 实施例 7

[0290] 合成例 7

[0291] 将 4,5-二氟-1,2-苯二胺 (2.9g) 和 4,4'-二溴苯偶酰 (3.7g) 导入装有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的 500ml 三颈烧瓶, 然后溶于 200ml 异丙基醚。在用磁力搅拌器搅拌下将混合物加热回流 1 小时。在通过 TLC (己烷 / 乙酸乙酯 = 3/1) 确认 4,5-二氟-1,2-苯二胺的点消失之后, 将反应混合物冷却至室温 (25°C)。反应中晶体析出, 并通过抽滤收集该晶体。用 50ml 的甲醇洗涤晶体, 然后在 70°C 真空干燥 15 小时, 从而得到喹喔啉二卤化衍生物 [中间体 7A] (4.3g)。

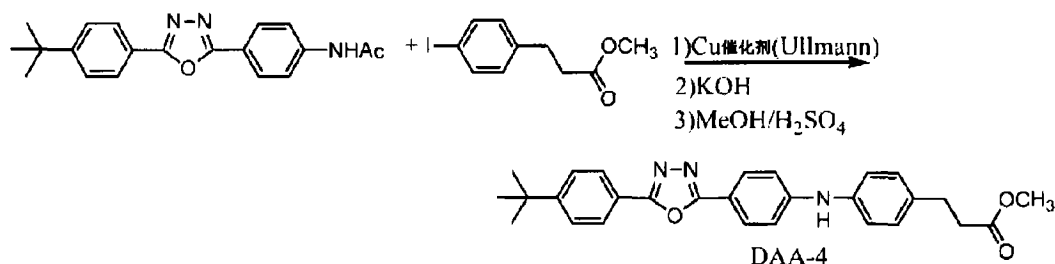
[0292]



中间体 7A

[0293] 将 2-(4-乙酰氨基苯基)-5-对叔丁基苯基 (1,3,4) 噁二唑 (3.4g)、4-碘代苯丙酸甲酯 (3.0g)、碳酸钾 (2.0g) 和五水合硫酸铜 (0.20g) 导入装有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的 100ml 三颈烧瓶, 然后溶于邻二氯苯 (20ml)。在氮气气氛中在搅拌下将混合物在 185°C 加热 13 小时。反应完成后, 向其中添加氢氧化钾 (0.76g) 的乙二醇 (30ml) 溶液, 在氮气气氛中将混合物加热回流 5 小时。反应完成后, 将反应混合物冷却至室温 (25°C), 然后倒入水 (200ml) 中, 并用盐酸中和, 从而得到晶体沉淀。过滤收集晶体, 用水洗涤, 转移到 500ml 烧瓶中。向其中添加甲苯 (200ml), 在通过共沸除水的同时将混合物加热回流, 然后添加浓硫酸 (0.5ml) 的甲醇 (100ml) 溶液, 在氮气流中将混合物加热回流 3 小时。在反应完成后, 将反应混合物倒入蒸馏水中, 并用甲苯萃取。用蒸馏水洗涤甲苯层, 在用无水硫酸钠干燥之后, 减压除去溶剂, 并用乙酸乙酯 / 己烷混合物重结晶, 从而得到 3.2g 的 DAA-4。

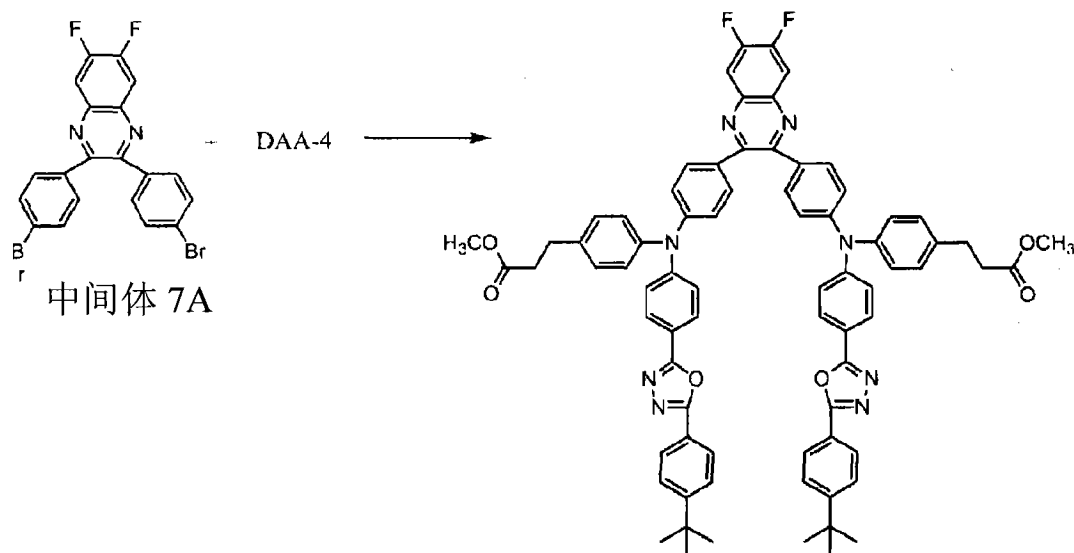
[0294]



[0295] 然后, 将 DAA-4 (2.3g)、中间体 7A (1.0g)、乙酸钬 (II) (22mg) 和碳酸铷 (2.9g) 导

入装有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的 200ml 三颈烧瓶,之后用 50ml 的二甲苯溶解。向其中快速添加三(叔丁基)膦(170mg),在氮气气氛中用磁力搅拌器搅拌下将混合物加热回流 10 小时。在通过 TLC(己烷/乙酸乙酯=3/1)确认中间体 7A 的点消失之后,将反应混合物冷却至室温(25℃)。在通过经硅藻土抽滤除去无机物之后,将反应混合物用稀盐酸(50ml)、水(50ml×3)和饱和食盐水(50ml×1)依次洗涤,直到此混合物变为中性。将反应混合物用无水硫酸钠干燥,通过硅胶柱色谱(己烷/乙酸乙酯=3/1)纯化,然后在 70℃真空干燥 15 小时,从而得到收率为 59%的中间体 7B(1.5g)。

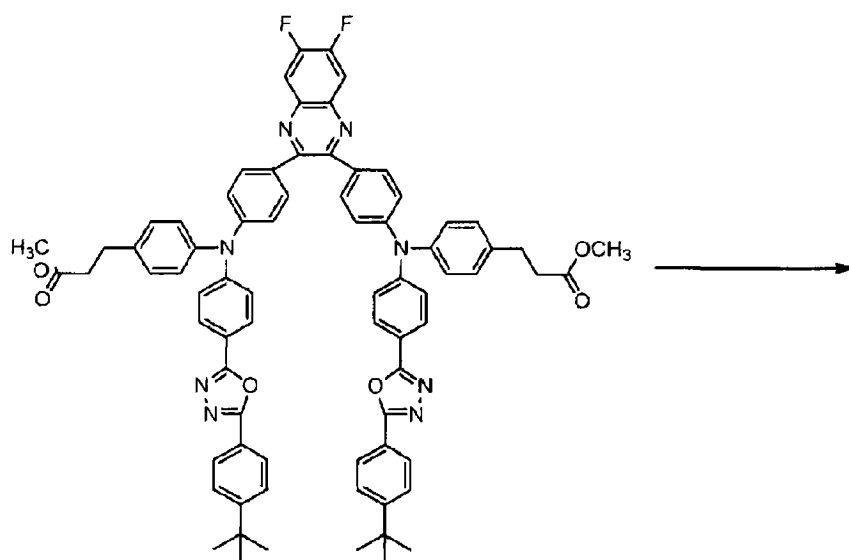
[0296]



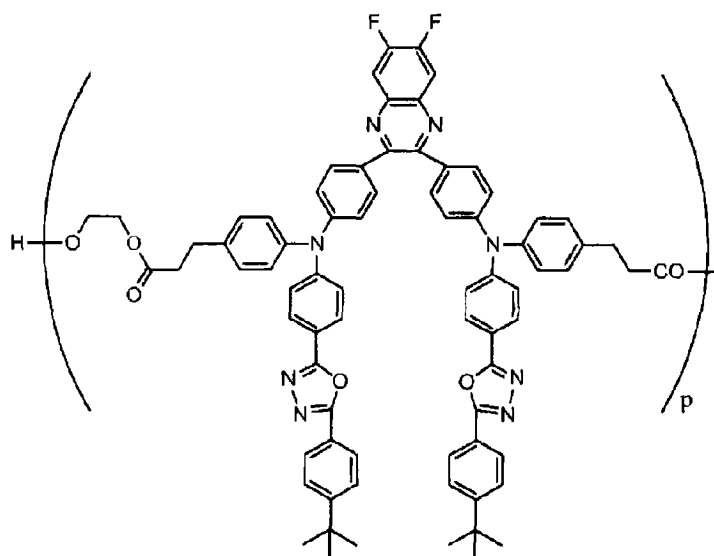
中间体 7B

[0297] 将 1.0g 的中间体 7B 导入 50ml 三颈茄形烧瓶,在氮气气氛中向其中添加处于乙二醇(10ml)中的原钛酸四丁酯单体(10mg),脱气之后,使混合物在 200℃反应 5 小时。之后,在 70Pa 的减压下将混合物加热至 180℃并使其反应 6 小时。然后将混合物冷却至室温(25℃),并在加热下溶于 50ml 的一氯代苯中,通过经 0.5 μm 的 PTFE 过滤器加压过滤滤出不溶物,在搅拌下将滤液滴加到 1000ml 的乙酸乙酯/甲醇中,从而再沉淀出聚合物。通过抽滤收集如此获得的聚合物,然后用 500ml 的乙酸乙酯/甲醇洗涤并干燥,从而得到 0.9g 的聚合物[例示化合物(83)]。通过凝胶渗透色谱(GPC)对此例示化合物(83)的分子量进行的分析显示 M_w 为 9.9×10^4 (苯乙烯换算)而 M_w/M_n 为 2.2,并且根据单体分子量确定的聚合度 p 为 80。

[0298]



中间体 7B



例示化合物(83)

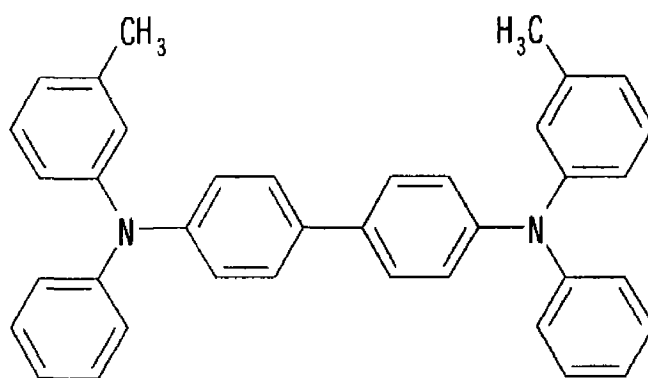
[0299] 器件的制备

[0300] 制备电荷输送性聚酯[例示化合物(83)]的1.5重量%二氯乙烷溶液并通过0.1 μm PTFE 过滤器过滤。在以与实施例1相同的方式刻蚀和清洗从而形成宽度为2mm的条形ITO电极的ITO玻璃基板上,以与实施例1相类似的方式,使用此溶液通过喷墨法形成厚度为0.05 μm的空穴输送层兼发光层兼电子输送层。之后,以2mm的宽度,在其上沉积厚度分别为0.005 μm和0.15 μm的LiF和Al,形成背面电极,从而使得背面电极与ITO电极相交叉。所形成的有机电致发光器件的有效面积为0.04cm²。

[0301] 对比例1

[0302] 以与实施例1相同的方式制备器件,不同之处在于将下述结构式(VI)所示化合物用于替代实施例1中所用的例示化合物(1)。

[0303]



(V I)

[0304] 对比例 2

[0305] 将 2 重量份的作为电荷输送性聚合物的聚乙烯基咔唑 (PVK)、0.1 重量份的作为发光材料的例示化合物 (V-1) 和 1 重量份的作为电子输送材料的化合物 (IV-9) 混合, 并制备此混合物的 10 重量%二氯乙烷溶液。然后将此溶液通过 $0.1\ \mu\text{m}$ PTFE 过滤器过滤。通过浸渍, 用此溶液涂布具有通过刻蚀而形成的宽度为 2mm 的条形 IT0 电极的玻璃基板, 从而形成厚度为 $0.15\ \mu\text{m}$ 的空穴输送层。在充分干燥后, 将 Mg-Ag 合金共沉积到其上以形成宽度为 2mm 且厚度为 $0.15\ \mu\text{m}$ 的背面电极, 从而使得背面电极与 IT0 电极相交叉。所形成的有机电致发光器件的有效面积为 0.04cm^2 。

[0306] 评价

[0307] 在干燥氮气中, 利用玻璃通过粘合剂将如上所述制得的各有机 EL 器件密封, 然后在 IT0 电极为正而 Mg-Ag 背面电极为负的情况下进行测试。

[0308] 根据驱动电流密度来比较发光特性, 其中在直流驱动系统 (DC 驱动) 中初始亮度为 $400\text{cd}/\text{m}^2$ 。假设在室温 (25°C) 时对比例 1 的器件的亮度 (初始亮度 L_0 : $400\text{cd}/\text{m}^2$) 变为初始亮度的一半 (即亮度 L / 初始亮度 L_0 之比变为 0.5) 时所经历的驱动时间为 1.0, 基于由此得到的相对驱动时间, 并基于根据器件的亮度变为初始亮度一半 (即亮度 L / 初始亮度 L_0 之比变为 0.5) 时的电压上升 (= 电压 / 初始驱动电压), 对发光寿命进行了评价。结果示于表 1 中。

[0309] 在真空下 ($1.33 \times 10^{-1}\text{Pa}$) 在 IT0 电极作为正极而背面电极作为负极的情况下将 5V 的直流电压施加到各所得有机电致发光器件, 测试其发光, 以评价最大亮度和发光色。结果示于表 1 中。

[0310] 表 1

[0311]

	最大亮度 (cd/m^2)	发光色	驱动电流密度 (mA/cm^2)	电压上升 ($L/L_0 = 0.5$)	相对时间 ($L/L_0 = 0.5$)
实施例 1	18500	黄	14.8	1.10	1.47
实施例 2	16300	黄	15.5	1.09	1.33

实施例 3	20500	黄	15.1	1.07	1.70
实施例 4	16500	黄	16.3	1.11	1.62
实施例 5	19300	黄	16.1	1.08	1.55
实施例 6	20400	黄	16.5	1.12	1.30
实施例 7	21500	黄	17.3	1.20	1.45
对比例 1	11000	绿	14.6	1.32	1.00
对比例 2	8750	绿	15.7	1.25	1.08

[0312] 从表 1 可以看出,在实施例中,所述电荷输送性聚酯除具有电荷注入性、电荷迁移率、薄膜形成能力和发光特性以外,还具有发光时的热稳定性和储存稳定性,使用其的有机电致发光器件具有高发光强度、高发光效率和长器件寿命。

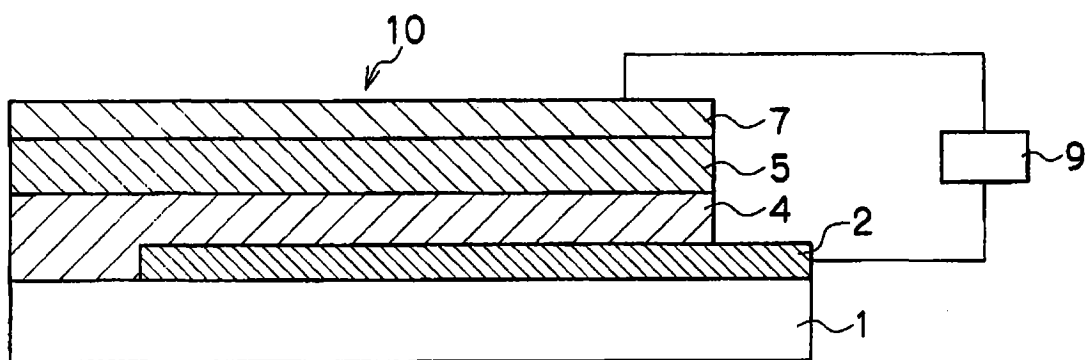


图 1

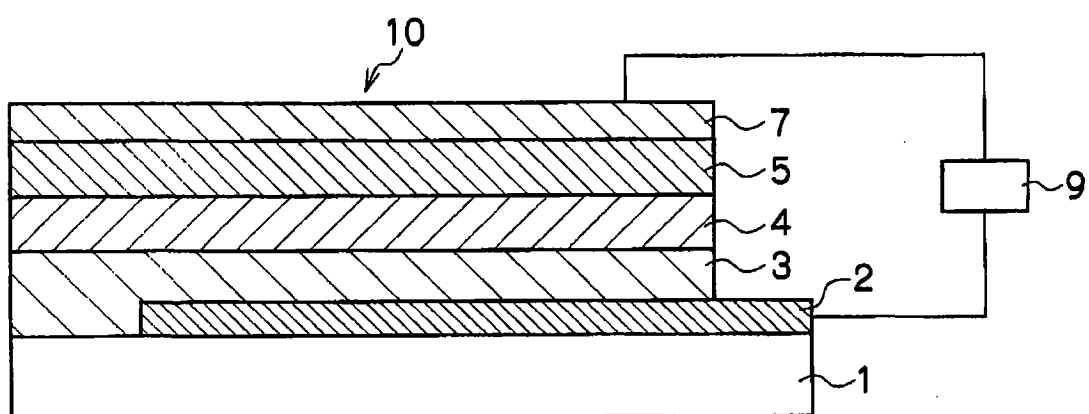


图 2

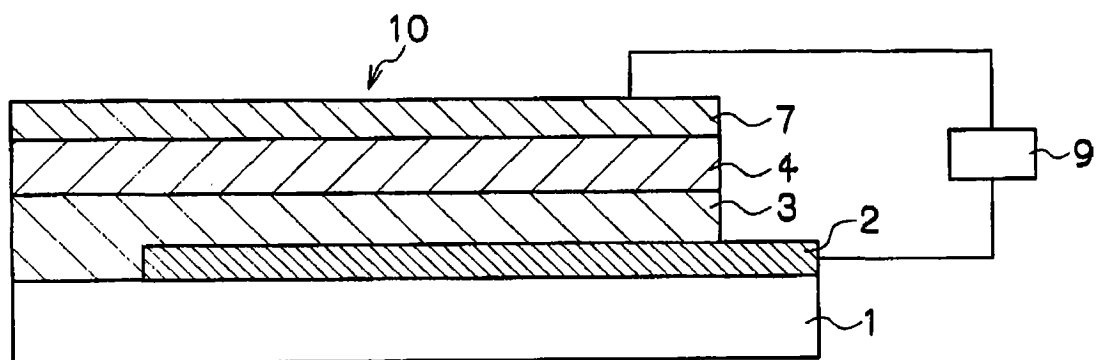


图 3

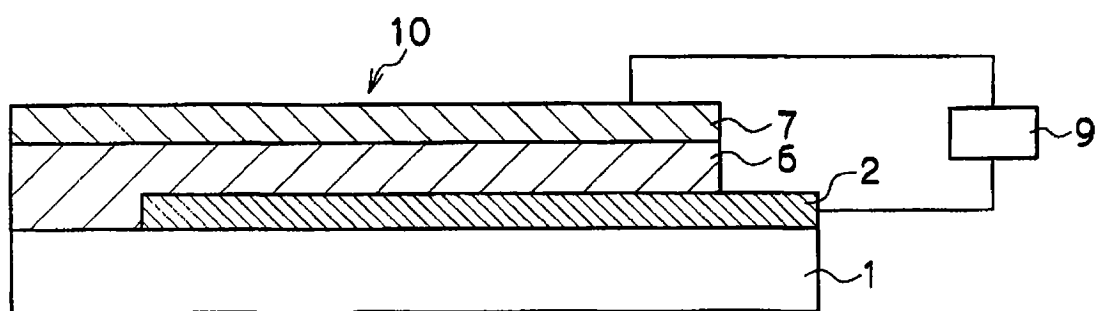


图 4

专利名称(译)	有机电致发光器件和显示装置		
公开(公告)号	CN101365270B	公开(公告)日	2011-02-02
申请号	CN200810088626.7	申请日	2008-03-31
[标]申请(专利权)人(译)	富士施乐株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士施乐株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士施乐株式会社		
[标]发明人	堀场幸治 广瀬英一 尾崎忠义 西野洋平 关三枝子 阿形岳 今井彰 佐藤克洋 真下清和 米山博人 石井徹 奥田大辅		
发明人	堀场幸治 广瀬英一 尾崎忠义 西野洋平 关三枝子 阿形岳 今井彰 佐藤克洋 真下清和 米山博人 石井徹 奥田大辅		
IPC分类号	H01L51/52 H05B33/14 C09K11/06 H05B33/28 H05B33/08		
CPC分类号	C09K2211/1014 C09K2211/1007 C09K2211/1044 C09K11/06 H01L51/5048 C07D413/14 C09K2211/1011 H01L51/0035 C09K2211/1092 H05B33/14 C09K2211/1029 C09K2211/1048 H01L51/5012 Y10T428/31786		
优先权	2007205763 2007-08-07 JP		
其他公开文献	CN101365270A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种有机电致发光器件和显示装置，该有机电致发光器件包含：由阳极和阴极构成的一对电极，所述电极中的至少一个电极为透明或半透明的；以及夹在所述一对电极之间的一层或一层以上的有机化合物层，其中，所述有机化合物层中的至少一层包含至少一种电荷输送性聚酯，该电荷输送性聚酯由含有至少一种由下式(I-1)所示的结构作为部分结构的重复单元所构成。

