



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104419416 B

(45)授权公告日 2017.03.29

(21)申请号 201410424808.2

(22)申请日 2014.08.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104419416 A

(43)申请公布日 2015.03.18

(30)优先权数据

2013-176602 2013.08.28 JP

(73)专利权人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

(72)发明人 小松圣史 柿本秀信 齐藤宽幸

吉田完

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 蒋亭

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

(56)对比文件

JP JP200488094 A,2004.03.18,

JP 2012043774 A,2012.03.01,

审查员 狄延鑫

权利要求书3页 说明书67页 附图1页

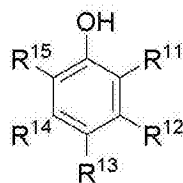
(54)发明名称

含有磷光发光材料的液状组合物

(57)摘要

本发明的课题是提供保管稳定性优异、含有磷光发光材料的有机电致发光元件用液状组合物。解决手段是含有磷光发光材料、25℃以及1个大气压下为液体的溶剂以及选自自由基链终止剂及过氧化物分解剂构成的组的1种以上的添加剂(A)的液状组合物。

1. 一种液状组合物,其含有磷光发光材料、25℃以及1个大气压下为液体的溶剂以及自由基链终止剂,其中,该自由基链终止剂为式(2)表示的化合物,



(2)

式中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 以及 R^{15} 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~4的烷氧基、碳原子数1~4的羟烷基表示的基团,其中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 以及 R^{15} 的至少一个与氢原子不同。

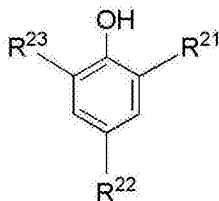
2. 如权利要求1所述的液状组合物,其中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 以及 R^{15} 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~4的烷氧基、或者碳原子数1~4的羟烷基, R^{11} 、 R^{13} 以及 R^{15} 的至少一个与氢原子不同, R^{11} 的碳原子数、 R^{12} 的碳原子数、 R^{13} 的碳原子数、 R^{14} 的碳原子数以及 R^{15} 的碳原子数的合计值为20以下。

3. 如权利要求1所述的液状组合物,其中, R^{11} 、 R^{13} 以及 R^{15} 的至少一个为叔丁基。

4. 如权利要求2所述的液状组合物,其中, R^{11} 、 R^{13} 以及 R^{15} 的至少一个为叔丁基。

5. 如权利要求1所述的液状组合物,其中,式(2)所示的化合物为选自2-丁基苯酚、4-丁基苯酚、2,3,4-三甲基苯酚、2,3,5-三甲基苯酚、2,3,6-三甲基苯酚、2,4,5-三甲基苯酚、2,4,6-三甲基苯酚、2,3,4,5-四甲基苯酚、2,3,4,6-四甲基苯酚、2,3,5,6-四甲基苯酚、五甲基苯酚、2-叔丁基-4-甲基苯酚、2-叔丁基-5-甲基苯酚、2-叔丁基-4-甲氧基苯酚、3-叔丁基-4-甲氧基苯酚、2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2-叔丁基-4-甲氧基苯酚、3-叔丁基-4-甲氧基苯酚、4-羟基甲基-2,6-二叔丁基苯酚中的至少一种。

6. 如权利要求1所述的液状组合物,其中,式(2)所示的化合物为式(4)所示的化合物,

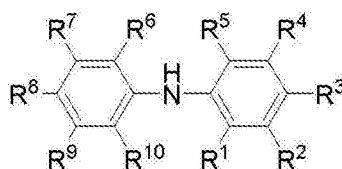


(4)

式中, R^{21} 、 R^{22} 以及 R^{23} 各自独立地表示碳原子数1~5的烷基。

7. 如权利要求6所述的液状组合物,其中,式(4)所示的化合物为选自2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚以及2,4,6-三叔丁基苯酚中的至少一种。

8. 一种液状组合物,其含有磷光发光材料、25℃以及1个大气压下为液体的溶剂以及自由基链终止剂,其中,该自由基链终止剂为式(1)表示的化合物,

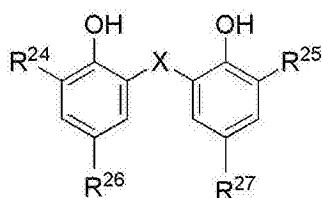


(1)

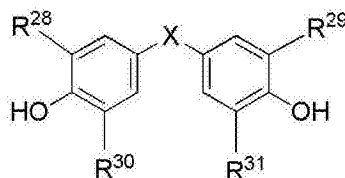
式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 以及 R^{10} 各自独立地表示氢原子或者碳原子数1~5的烷基。

9. 如权利要求8所述的液状组合物, 其中, 式(1)所示的化合物为选自二苯胺、N-苯基邻甲苯胺、N-苯基间甲苯胺、N-苯基对甲苯胺、二邻甲苯胺、二间甲苯胺以及二对甲苯胺中的至少一种。

10. 一种液状组合物, 其含有磷光发光材料、25℃以及1个大气压下为液体的溶剂以及自由基链终止剂, 其中, 该自由基链终止剂为式(5)、或者式(6)所示的化合物,



(5)



(6)

式中, R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 以及 R^{31} 各自独立地表示氢原子或者碳原子数1~5的烷基, 其中, R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 以及 R^{27} 的至少一个与氢原子不同, R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 以及 R^{31} 的至少一个与氢原子不同, X表示亚甲基、碳原子数1~5的烷基取代的亚甲基、或者硫原子。

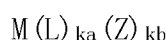
11. 如权利要求10所述的液状组合物, 其中, 式(5)所示的化合物为选自2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基二(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-壬基苯酚)、2,2'-异丁叉基二(4,6-二甲基苯酚)、2,2'-二羟基-3,3'-二-(α -甲基环己基)-5,5'-二甲基二苯基甲烷及2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-环己基苯酚)中的至少一种。

12. 如权利要求10所述的液状组合物, 其中, 式(6)所示的化合物为选自4,4'-亚甲基二(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-异丙叉基二(2,6-二叔丁基苯酚)及4,4'-丁叉基二(3-甲基-6-叔丁基苯酚)中的至少一种。

13. 如权利要求10所述的液状组合物, 其中, 该自由基链终止剂为式(5)所示的化合物, R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 以及 R^{27} 的至少一个为叔丁基, X为亚甲基、或者碳原子数1~5的烷基取代的亚甲基。

14. 如权利要求1~4、6、8、10或13中任一项所述的液状组合物, 其中, 自由基链终止剂的含量相对于液状组合物的重量为0.1~10000ppm的范围。

15. 如权利要求1~4、6、8、10或13中任一项所述的液状组合物, 其中, 磷光发光材料为式(7)表示的化合物,



(7)

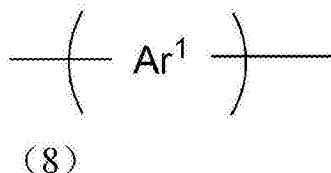
式中, M表示钕、铈、钇、钕、铒或者铂, L表示能够在与M表示的金属原子之间, 形成选自

配位键以及共价键的至少两个键从而多齿配位的中性或者1~3价阴离子性的配体,Z表示抗衡阴离子,ka表示1以上的整数,kb表示0以上的整数,L存在多个时,它们互相之间可以相同也可以不同,Z存在多个时,它们互相之间可以相同也可以不同。

16.如权利要求15所述的液状组合物,其中式(7)中的M为铈。

17.如权利要求1~4、6、8、10或13中任一项所述的液状组合物,其还包含25℃以及1个大气压下为固体的基质材料。

18.如权利要求17所述的液状组合物,其中,25℃以及1个大气压下为固体的基质材料为包含式(8)表示的结构作为至少一个构成单元的高分子化合物,



式中,Ar¹表示可取代的亚芳基、可取代的2价芳香族杂环基或者选自该亚芳基以及该2价芳香族杂环基的相同或不同的两个以上的基团直接键合的2价基团。

19.如权利要求1~4、6、8、10或13中任一项所述的液状组合物,其中,溶剂为芳香族烃、芳香族醚或者芳香族烃和芳香族醚的混合溶剂。

20.如权利要求19所述的液状组合物,其中,溶剂为选自甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙基苯、1,2,4-三甲基苯、1,3,5-三甲基苯、四甲基苯、正丙基苯、异丙基苯、正丁基苯、正戊基苯、环戊基苯、正己基苯、环己基苯、正庚基苯、正辛基苯、壬基苯、癸基苯、十一烷基苯、十二烷基苯及四氢化萘中的至少一种。

21.一种有机电致发光元件,其具有权利要求1~4、6、8、10或13~19中任一项所述的液状组合物的干燥物。

22.一种有机电致发光元件的制造方法,包含将权利要求1~4、6、8、10或13~19中任一项所述的液状组合物涂布于基材上形成发光层的工序。

23.如权利要求22所述的制造方法,包含涂布液状组合物后在30℃以上且250℃以下加热的工序。

24.如权利要求22所述的制造方法,包含涂布液状组合物后在100Pa以下的减压环境下保持的工序。

25.如权利要求23所述的制造方法,包含涂布液状组合物后在100Pa以下的减压环境下保持的工序。

含有磷光发光材料的液状组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及含有磷光发光材料的液状组合物、使用液状组合物制造的有机电致发光元件、及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年,使用有机电致发光元件(以下也称为“有机EL元件”)的彩色显示器、照明的开发渐渐活跃。从抑制耗电量等的观点出发,需要更高效率的有机电致发光元件,使用磷光发光材料的有机电致发光元件的开发渐渐活跃。

[0003] 有机电致发光元件中包含的有机发光层的成膜方法可列举蒸镀等干式法以及涂布等湿式法,从生产率的观点出发,湿式法较受关注。

[0004] 用湿式法制造有机发光层的时候,使用含有发光材料以及溶剂等的液状组合物。从简化制造过程使生产效率提高的观点出发,液状组合物的制造通常在大气中进行。该情况下,大气中的氧气混入液状组合物。若混入液状组合物中的氧气在保管过程中与成分反应,成分被氧化等而变质,则有机电致发光元件的性能就有可能降低。

[0005] 专利文献1中记载了向含有发光材料和溶剂的液状体中添加抗氧化剂而液状化的有机电解发光元件用组合物。该组合物的目的为抑制大气引起的物性变化、溶质析出,防止设备的经时劣化或者可靠性降低。也就是说,使液状组合物的经时稳定性提高。

[0006] 然而,专利文献1中未记载制造液状组合物的具体例子,作为添加抗氧化剂的效果,未示出有机发光元件的性能的持续以及液状组合物的稳定性的提高。

[0007] 专利文献2中记载了向包含磷光发光材料和溶剂的液状体中添加了通过加热而蒸发或分解的抗氧化剂的有机电解发光元件用液状组合物。在大气气氛下涂布液状组合物,之后加热干燥时,该抗氧化剂能抑制氧气引起的物性变化以及磷光发光材料的性能降低。另一方面,这些抗氧化剂在加热时蒸发或者分解而不会残留在发光层中,也可以防止抗氧化剂引起的磷光发光材料的性能降低。专利文献2中,作为抗氧化剂,列举了亚烷基二醇衍生物、氨基醇衍生物以及草酸。

[0008] 上述的抗氧化剂需要具有经加热蒸发或者分解的性质,同时需要发挥加热有机发光层时的抗氧化功能。因此,专利文献2的液状组合物中含有较多量的抗氧化剂。液状组合物的制造中抗氧化剂的使用量多的话需要花成本,此外,利用抗氧化剂的作用,保管过程中液状组合物的成分也可能发生变化。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开2004-88094号

[0012] 专利文献2:国际公开第2012/043774号

发明内容

[0013] 发明要解决的课题

[0014] 专利文献2的液状组合物含有作为液状抗氧化剂的亚烷基二醇衍生物或者氨基醇衍生物时,相对于液状组合物,需要1~50重量%的极高浓度的抗氧化剂。此外,上述的液状组合物含有作为固体状的抗氧化剂的草酸时,相对于液状组合物中的固体成分,需要0.1~10质量%的大量的抗氧化剂。进一步,草酸对于芳香族烃、芳香族醚等有机溶剂难溶,还有用途受限的问题。

[0015] 本发明解决上述以往的问题,目的在于提供保管稳定性优异、含有磷光发光材料的有机EL元件用液状组合物。

[0016] 此外发现了:由于氧化反应产物的存在,在电流效率以及发光寿命易于受到坏影响的方面,磷光发光材料与荧光发光材料不同,需要更严格地抑制液状组合物中产生或者蓄积氧化反应产物。特别是,液状组合物包含具有芳基部分的高分子化合物,作为溶剂包含对该高分子化合物的溶解性高的芳香族烃或者芳香族醚时,液状组合物中变得易于产生或者蓄积过氧化物、氧化反应产物。进一步,磷光发光材料包含铱时,由于铱促进过氧化物的生成反应,因此易于产生磷光发光材料的性能降低的问题。

[0017] 解决课题的手段

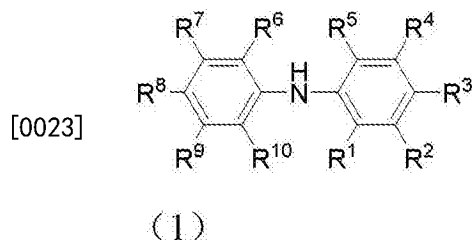
[0018] 一般,抗氧化剂中有自由基链终止剂以及过氧化物分解剂等。本申请发明人等经过专心研究,结果发现,在抗氧化剂中,自由基链终止剂也使含有磷光发光材料的墨液的稳定性提高。

[0019] 本发明提供含有磷光发光材料、在25℃以及1个大气压下为液体的溶剂、及自由基链终止剂的液状组合物。

[0020] 一个实施方式中,自由基链终止剂为选自芳香族胺系自由基链终止剂、单酚系自由基链终止剂以及双酚系自由基链终止剂构成的组中的1种以上的自由基链终止剂。

[0021] 在一个实施方式中,芳香族胺系自由基链终止剂为式(1)所示的化合物。

[0022] 【化1】

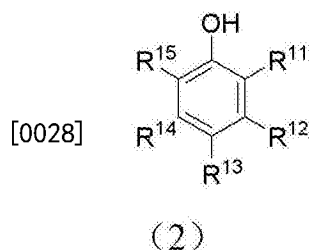


[0024] (式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 以及 R^{10} 各自独立地表示氢原子或者碳原子数1~5的烷基。)

[0025] 一个实施方式中,自由基链终止剂为单酚系自由基链终止剂。

[0026] 一个实施方式中,单酚系自由基链终止剂为式(2)所表示的化合物。

[0027] 【化2】



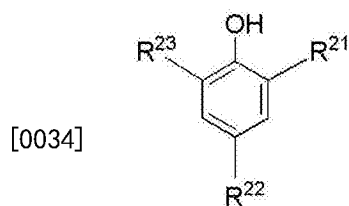
[0029] (式中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 以及 R^{15} 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~4的烷氧基、碳原子数1~4的羟烷基表示的基团。其中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 以及 R^{15} 的至少一个与氢原子不同。)

[0030] 一个实施方式中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 以及 R^{15} 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~4的烷氧基、或者碳原子数1~4的羟烷基, R^{11} 、 R^{13} 以及 R^{15} 中的至少一个与氢原子不同, R^{11} 的碳原子数、 R^{12} 的碳原子数、 R^{13} 的碳原子数、 R^{14} 的碳原子数以及 R^{15} 的碳原子数合计为20以下。

[0031] 一个实施方式中, R^{11} 、 R^{13} 以及 R^{15} 的至少一个为叔丁基。

[0032] 一个实施方式中, 式(2)所示的化合物为式(4)所示的化合物。

[0033] 【化3】



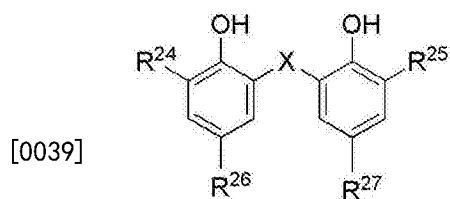
(4)

[0035] (式中, R^{21} 、 R^{22} 以及 R^{23} 各自独立地表示碳原子数1~5的烷基。)

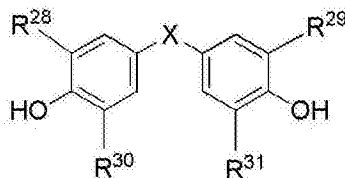
[0036] 一个实施方式中, 自由基链终止剂为双酚系自由基链终止剂。

[0037] 一个实施方式中, 双酚系自由基链终止剂为式(5)或者式(6)所示的化合物。

[0038] 【化4】



(5)



(6)

[0040] (式中, R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 以及 R^{31} 各自独立地表示氢原子或者碳原子数1~5的烷基。其中, R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 以及 R^{27} 的至少一个与氢原子不同, R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 以及 R^{31} 的至少一个与氢原子不同。X表示亚甲基、碳原子数1~5的烷基取代的亚甲基或者硫原子。)

[0041] 一个实施方式中, 双酚系自由基链终止剂为式(5)所示的化合物, R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 以及 R^{27} 的至少一个为叔丁基, X为亚甲基或者碳原子数1~5的烷基取代的亚甲基。

[0042] 一个实施方式中, 自由基链终止剂的含量相对于液状组合物的重量为0.1~10000ppm的范围。

[0043] 一个实施方式中, 磷光发光材料为式(7)表示的化合物。

[0044] 【化5】

[0045] $M(L)_{ka}(Z)_{kb}$

[0046] (7)

[0047] (式中, M表示钆、铈、钪、钇、铕或者钆。L表示能够在与M表示的金属原子之间形成选自配位键以及共价键构成的组中的至少两个键从而多齿配位的中性或者1~3价的阴离

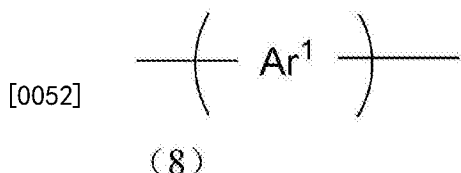
子性的配体。Z表示抗衡阴离子。ka表示1以上的整数,kb表示0以上的整数。L存在多个时,它们互相之间可以相同也可以不同。Z存在多个时,它们互相之间可以相同也可以不同。)

[0048] 一个实施方式中,式(7)中M为铈。

[0049] 一个实施方式中,上述的液状组合物进一步包含25℃以及1个大气压下为固体的有机化合物。

[0050] 一个实施方式中,权利要求15中所述的液状组合物为25℃以及1个大气压下为固体的有机化合物为包含以式(8)表示的结构作为至少一个构成单元的高分子化合物。

[0051] 【化6】



[0053] (式中Ar¹表示可取代的亚芳基、可取代的2价的芳香族杂环基、或者选自该亚芳基以及该2价的芳香族杂环基构成的组的相同或者不同的两个以上的基团直接键合的2价基团。)

[0054] 一个实施方式中,磷光发光材料为包含磷光络合物结构的高分子化合物。

[0055] 一个实施方式中,溶剂为芳香族烃、芳香族醚、或者芳香族烃和芳香族醚的混合溶剂。

[0056] 此外,本发明提供使用上述任意的液状组合物制造的有机电致发光元件。

[0057] 此外,本发明提供包含将上述任意的液状组合物涂布于基材上从而形成发光层的工序的有机电致发光元件的制造方法。

[0058] 一个实施方式中,上述的有机电致发光元件的制造方法包含涂布液状组合物后,在30℃以上且250℃以下的条件下加热的工序。

[0059] 一个实施方式中,上述的有机电致发光元件的制造方法包含涂布液状组合物后在100Pa以下的减压环境下保持的工序。

[0060] 发明效果

[0061] 根据本发明,提供一种液状组合物,所述液状组合物是包含磷光发光络合物的有机EL元件的发光层的制造中使用的、即使长时间保管时也能抑制电流效率的降低的液状组合物,还能抑制发光寿命缩短的液状组合物,抑制这些性能的降低的添加剂对有机溶剂的溶解性优异、添加剂的含量为少量即可。

附图说明

[0062] 图1是表示本发明的有机电致发光元件的一个实施方式的结构示意截面图。

[0063] 图2是表示本发明的有机电致发光元件的其他方式的结构的示意截面图。

[0064] 符号说明

[0065] 1、1' 有机电致发光元件、

[0066] 2 基板、

[0067] 3 第1电极、

[0068] 4 第1有机层、

- [0069] 5 第2有机层、
 [0070] 6 发光层、
 [0071] 6' 第3有机层、
 [0072] 7 第2电极。

具体实施方式

[0073] 以下,对本发明进行详细说明。

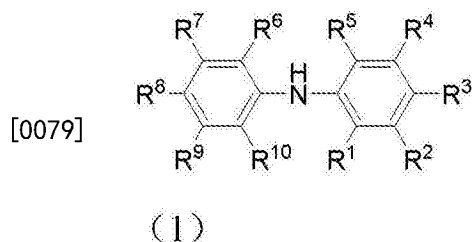
[0074] <添加剂(A)>

[0075] 本发明的液状组合物含有添加剂(A)。即使在向该液状组合物中混入氧气,之后并长时间保管后的情况下,添加剂(A)也能抑制磷光发光材料的性能降低。添加剂(A)使用抗氧化剂。抗氧化剂中,添加剂(A)为自由基链终止剂。此外,添加剂(A)是溶解于本发明的液状组合物中使用的溶剂的化合物。

[0076] 自由基链终止剂是指本发明的液状组合物中包含的溶剂、磷光发光材料及根据需要使用的其他的成分、以及能够抑制由它们的氧化产物生成的自由基所引起的链反应的材料的意思,可列举如,芳香族胺系自由基链终止剂、单酚系自由基链终止剂以及双酚系自由基链终止剂。

[0077] 芳香族胺系自由基链终止剂可列举如芳香族仲胺。芳香族胺系自由基链终止剂优选式(1)所示的化合物。

[0078] 【化7】



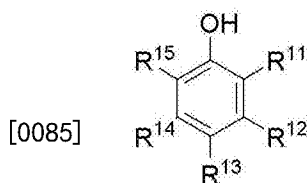
[0080] (式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 以及 R^{10} 各自独立地表示氢原子、或者碳原子数1~5的烷基。)

[0081] 作为碳原子数1~5的烷基的具体例子,可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基以及叔戊基。

[0082] 作为式(1)所示的化合物,可列举如二苯胺、N-苯基-邻甲苯胺、N-苯基-间甲苯胺、N-苯基-对甲苯胺、二邻甲苯胺、二间甲苯胺以及二对甲苯胺。

[0083] 作为单酚系自由基链终止剂,可列举如具有取代基的苯酚。作为该取代基,可列举如烷基、烷氧基、羟烷基以及酰氧基。作为单酚系自由基链终止剂,优选式(2)表示的化合物。

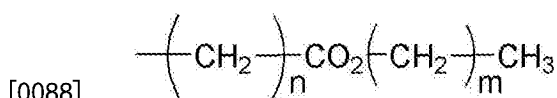
[0084] 【化8】



(2)

[0086] (式中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 以及 R^{15} 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~4的烷氧基、碳原子数1~4的羟烷基、或者式(3)表示的基团。但是 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 以及 R^{15} 的至少一个与氢原子不同。)

[0087] 【化9】



(3)

[0089] (式中, m 以及 n 各自独立地表示0~20的整数。)

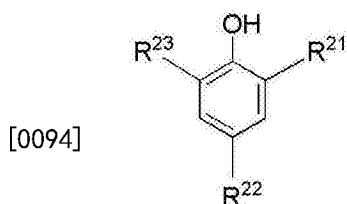
[0090] 作为式(2)表示的化合物, 优选 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 以及 R^{15} 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~4的烷氧基、或者碳原子数1~4的羟烷基, R^{11} 、 R^{13} 以及 R^{15} 的至少一个与氢原子不同, R^{11} 的碳原子数、 R^{12} 的碳原子数、 R^{13} 的碳原子数、 R^{14} 的碳原子数以及 R^{15} 的碳原子数的合计为20以下的化合物, 进一步优选碳原子数合计为12以下的化合物。此外, R^{11} 、 R^{13} 以及 R^{15} 的至少一个优选叔丁基。

[0091] 式(2)所示的化合物可列举如邻甲酚、间甲酚、对甲酚、2-乙基苯酚、3-乙基苯酚、4-乙基苯酚、2-丙基苯酚、3-丙基苯酚、4-丙基苯酚、2-丁基苯酚、3-丁基苯酚、4-丁基苯酚、2-戊基苯酚、3-戊基苯酚、4-戊基苯酚、2-己基苯酚、3-己基苯酚、4-己基苯酚、2-庚基苯酚、3-庚基苯酚、4-庚基苯酚、2-辛基苯酚、3-辛基苯酚、4-辛基苯酚、2-壬基苯酚、3-壬基苯酚、4-壬基苯酚、2-癸基苯酚、3-癸基苯酚、4-癸基苯酚、2-十一烷基苯酚、3-十一烷基苯酚、4-十一烷基苯酚、2-十二烷基苯酚、3-十二烷基苯酚、4-十二烷基苯酚、2-十三烷基苯酚、3-十三烷基苯酚、4-十三烷基苯酚、2-十四烷基苯酚、3-十四烷基苯酚、4-十四烷基苯酚、2-十五烷基苯酚、3-十五烷基苯酚、4-十五烷基苯酚、2-十六烷基苯酚、3-十六烷基苯酚、4-十六烷基苯酚、2-十七烷基苯酚、3-十七烷基苯酚、4-十七烷基苯酚、2-十八烷基苯酚、3-十八烷基苯酚、4-十八烷基苯酚、2-十九烷基苯酚、3-十九烷基苯酚、4-十九烷基苯酚、2-二十烷基苯酚、3-二十烷基苯酚、4-二十烷基苯酚、2,3-二甲基苯酚、2,4-二甲基苯酚、2,5-二甲基苯酚、2,6-二甲基苯酚、3,4-二甲基苯酚、3,5-二甲基苯酚、2,3,4-三甲基苯酚、2,3,5-三甲基苯酚、2,3,6-三甲基苯酚、2,4,5-三甲基苯酚、2,4,6-三甲基苯酚、2,3,4,5-四甲基苯酚、2,3,4,6-四甲基苯酚、2,3,5,6-四甲基苯酚、五甲基苯酚、2-叔丁基-4-甲基苯酚、2-叔丁基-5-甲基苯酚、2-叔丁基-4-甲氧基苯酚、3-叔丁基-4-甲氧基苯酚、2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2-叔丁基-4-甲氧基苯酚、3-叔丁基-4-甲氧基苯酚、4-羟基甲基-2,6-二叔丁基苯酚、正十八烷基- β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯以及硬脂基- β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯。

[0092] 从抑制使用本发明的液状组合物形成的有机电致发光元件的亮度半衰期的降低

的观点出发,作为式(2)所示的化合物,优选式(4)所示的化合物。

[0093] 【化10】



(4)

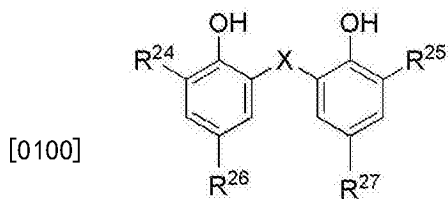
[0095] (式中, R^{21} 、 R^{22} 以及 R^{23} 各自独立地表示碳原子数1~5的烷基。)

[0096] 作为碳原子数1~5的烷基的具体例子,可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基以及叔戊基。

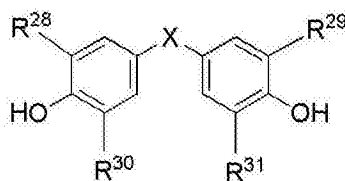
[0097] 式(4)所示的化合物优选2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚以及2,4,6-三-叔丁基苯酚。这些化合物相对于本发明的液状组合物中使用的期望的溶剂的溶解性优异。

[0098] 作为双酚系自由基链终止剂,可列举如可以具有取代基的两个苯酚隔着亚甲基、碳原子数1~5的烷基取代的亚甲基、或者硫原子键合的化合物。作为该取代基,例如可列举烷基、环烷基。双酚系自由基链终止剂优选式(5)或者式(6)所示的化合物。

[0099] 【化11】



(5)



(6)

[0101] (式中, R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 以及 R^{31} 各自独立地表示氢原子或者碳原子数1~5的烷基。其中, R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 以及 R^{27} 的至少一个与氢原子不同, R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 以及 R^{31} 的至少一个与氢原子不同。X表示亚甲基、碳原子数1~5的烷基取代的亚甲基或者硫原子。)

[0102] 作为式(5)所示的化合物,可列举如2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基二(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-壬基苯酚)、2,2'-异丁叉基二(4,6-二甲基苯酚)、2,2'-二羟基-3,3'-二-(α -甲基环己基)-5,5'-二甲基二苯基甲烷、2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-环己基苯酚)以及2,2'-硫代二(4-甲基-6-叔丁基苯酚)。作为式(6)所示的化合物,可列举如4,4'-亚甲基二(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-异丙叉基二(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-丁叉基二(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代二(2-甲基-6-叔丁基苯酚)以及4,4'-硫代二(3-甲基-6-叔丁基苯酚)。

[0103] 作为式(5)所示的化合物,优选 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 以及 R^{27} 的至少一个为叔丁基,此外,X为亚甲基、或者碳原子数1~5的烷基取代的亚甲基的化合物。作为式(6)所示的化合物,优选 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 以及 R^{31} 的至少一个为叔丁基的化合物。

[0104] 本发明中的液状组合物包含磷光发光材料,此外一个实施方式中可以进一步包含25℃以及1个大气压下为固体的有机化合物(以下称为“第二发光层用材料”)。本说明书中

该磷光发光材料以及第二发光层用材料总称为发光层用材料。

[0105] 发光层用材料具有烷基时,烷基可以是直链状也可以是支链状,也可以是环状。烷基的碳原子数通常为1~30。烷基可以具有取代基,作为取代基,可列举如氟原子。作为可以具有取代基的烷基的具体例子,可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、2-甲基丁基、1-甲基丁基、正己基、异己基、3-甲基戊基、2-甲基戊基、1-甲基戊基、正庚基、正辛基、异辛基、2-乙基己基、3-丙基庚基、3,7-二甲基辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基以及二十烷基等链状烷基、环戊基、环己基以及金刚烷基等环烷基。

[0106] 发光层用材料具有烷氧基时,烷氧基的烷基部分可以是直链状也可以是支链状,还可以是环状。烷氧基可以具有取代基。烷氧基的碳原子数通常为1~30,作为取代基,可列举如氟原子以及烷氧基。作为可以具有取代基的烷氧基的具体例子,可列举甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、环己氧基、庚氧基、辛氧基、2-乙基己氧基、壬氧基、癸氧基、3,7-二甲基辛氧基、月桂氧基、三氟甲氧基、五氟乙氧基、全氟丁氧基、全氟己氧基、全氟辛氧基、甲氧基甲基氧基以及2-甲氧基乙基氧基。

[0107] 发光层用材料具有芳基时,芳基是指从无取代的芳香族烃除去芳香环上1个氢原子后的基团,其碳原子数通常为6~60。芳基可以具有取代基,作为取代基,可列举如氟原子、烷基、烷氧基以及芳基。作为可以具有取代基的芳基的具体例子,可列举苯基、C1~C12烷氧基苯基(C1~C12烷氧基表示碳原子数1~12的烷氧基。以下也相同。)、C1~C12烷基苯基(C1~C12烷基表示碳原子数1~12的烷基。以下也相同。)、1-萘基、2-萘基以及五氟苯基。

[0108] 发光层用材料具有芳烷基时,芳烷基的碳原子数通常为7~60,芳基部分可以具有取代基。作为取代基,可列举如氟原子、烷基、烷氧基以及芳基。作为可以具有取代基的芳烷基的具体例子,可列举苯基-C1~C12烷基、C1~C12烷氧基苯基-C1~C12烷基、C1~C12烷基苯基-C1~C12烷基、1-萘基-C1~C12烷基以及2-萘基-C1~C12烷基。

[0109] 发光层用材料具有芳基烷氧基时,芳基烷氧基的碳原子数通常为7~60,芳基部分可以具有取代基。作为取代基,可列举如氟原子、烷基、烷氧基以及芳基。作为可以具有取代基的芳基烷氧基的具体例子,可列举苯基-C1~C12烷氧基、C1~C12烷氧基苯基-C1~C12烷氧基、C1~C12烷基苯基-C1~C12烷氧基、1-萘基-C1~C12烷氧基以及2-萘基-C1~C12烷氧基。

[0110] 发光层用材料具有1价的杂环基时,1价的杂环基是从无取代杂环式化合物除去1个氢原子后的基团。作为杂环式化合物,可列举如呋喃、噻吩、吡咯、噁唑、噻唑、咪唑、噻二唑、噁二唑、吡啶、嘧啶以及三嗪。1价的杂环基可以具有取代基,该取代基可列举如氟原子、烷基、烷氧基以及芳基。作为1价的杂环基,优选1价的芳香族杂环基。

[0111] 发光层用材料具有取代氨基时,取代氨基是指氨基的1个或者两个氢原子被取代的氨基,取代基例如为可以具有取代基的烷基以及可以具有取代基芳基。取代氨基的碳原子数通常为1~40。作为取代氨基的具体例子,可列举甲基氨基、二甲基氨基、乙基氨基、二乙基氨基、丙基氨基、二丙基氨基、异丙基氨基、二异丙基氨基、丁基氨基、异丁基氨基、叔丁基氨基、戊基氨基、己基氨基、环己基氨基、庚基氨基、辛基氨基、2-乙基己基氨基、壬基氨基、癸基氨基、3,7-二甲基辛基氨基、月桂基氨基、环戊基氨基、二环戊基氨基、环己基氨基、二环己基氨基、二(三氟甲基)氨基、苯基氨基、二苯基氨基、二(C1~C12烷基苯基)氨基、1-

萘基氨基、2-萘基氨基、五氟苯基氨基、苯基-C1~C12烷基氨基、C1~C12烷基苯基-C1~C12烷基氨基、1-萘基-C1~C12烷基氨基以及2-萘基-C1~C12烷基氨基。

[0112] 发光层用材料具有1价的取代羰基时,取代羰基是指从羧酸中除去羟基后的基团,其碳原子数为通常2~20。作为酰基的具体例子,可列举乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、新戊酰基、三氟乙酰基等碳原子数2~20的可以用氟原子取代的烷基羰基、苯甲酰基、五氟苯甲酰基等可以用氟原子取代的苯基羰基。

[0113] 发光层用材料具有1价的取代氧羰基时,取代氧羰基是指除去羧酸中的氢原子后的基团,其碳原子数通常为2~20。作为酰氧基的具体例子,可列举乙酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基、异丁酰氧基、新戊酰氧基、苯甲酰氧基、三氟乙酰氧基以及五氟苯甲酰氧基。

[0114] 发光层用材料具有亚烷基时,亚烷基的碳原子数通常为1~30。作为亚烷基的具体例子,可列举亚甲基以及亚乙基。

[0115] 发光层用材料具有芳基烯基时,芳基烯基的碳原子数通常为8~20。作为芳基烯基的具体例子,可列举苯乙烯基。

[0116] 发光层用材料具有芳基炔基时,芳基炔基的碳原子数通常为8~20。作为芳基炔基的具体例子,可列举苯基乙炔基。

[0117] 发光层用材料具有芳基氨基时,芳基氨基是指氨基的1个或者两个氢原子被可以具有取代基的芳基取代的基团,也包含氨基的1个氢原子被可以具有取代基的芳基取代,且,1个氢原子被芳基以外的取代基取代后的基团。芳基氨基的碳原子数通常为6~40。作为芳基氨基的具体例子,可列举苯基氨基、二苯基氨基、二(C1~C12烷基苯基)氨基、1-萘基氨基、2-萘基氨基、五氟苯基氨基、苯基-C1~C12烷基氨基、C1~C12烷基苯基-C1~C12烷基氨基、1-萘基-C1~C12烷基氨基以及2-萘基-C1~C12烷基氨基。

[0118] 发光层用材料具有亚芳基时,亚芳基是指包含从无取代的芳香族烃中除去两个氢原子后的原子团且具有稠环的基团、独立的苯环或者稠环的任意一种或者两种的两个以上直接或者隔着亚乙烯基等共轭系连接基团键合的基团。亚芳基可以具有取代基。除去亚芳基的取代基后的部分的碳原子数通常为6~60、包含取代基的总碳原子数通常为6~100。作为亚芳基可以具有的取代基,从单体的合成容易性以及聚合性的观点出发优选烷基、烯基、炔基、烷氧基、芳基、芳基氧基、卤素原子以及氰基,从有机EL元件的制造容易性的观点出发,优选烯基以及炔基,从使用于有机EL元件时的有机EL元件的发光特性的观点出发优选烷基、烯基、炔基以及芳基。

[0119] 发光层用材料具有卤素原子时,卤素原子表示氟原子、氯原子、溴原子以及碘原子。

[0120] 发光层用材料具有烯基时,烯基的碳原子数通常为2~30。作为烯基的具体例子,可列举乙烯基以及烯丙基。

[0121] 发光层用材料具有炔基时,炔基的碳原子数通常为2~30。作为炔基的具体例子,可列举乙炔基以及炔丙基。

[0122] <磷光发光材料>

[0123] 本发明的液状组合物包含磷光发光材料。作为磷光发光材料,可列举磷光发光性化合物。

[0124] 作为磷光发光性化合物,可以使用三重态发光络合物等公知的化合物,可列举如,

Nature, (1998), 395, 151、Appl. Phys. Lett. (1999), 75 (1), 4、Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (2001), 4105 (Organic Light-Emitting Materials and Devices IV), 119、J. Am. Chem. Soc., (2001), 123, 4304、Appl. Phys. Lett., (1997), 71 (18), 2596、Syn. Met., (1998), 94 (1), 103、Syn. Met., (1999), 99 (2), 1361、Adv. Mater., (1999), 11 (10), 852、Inorg. Chem., (2003), 42, 8609、Inorg. Chem., (2004), 43, 6513、Journal of the SID 11/1, 161 (2003)、W02002/066552、W02004/020504、W02004/020448等中记载的金属络合物。

[0125] 作为磷光发光性化合物的金属络合物可列举如、中心金属属于第5周期或者第6周期的过渡金属的邻位金属化络合物等。

[0126] 作为磷光发光性化合物的金属络合物的中心金属,可列举原子序数50以上原子,在络合物中具有自旋-轨道相互作用,可以引起一重态状态和三重态状态间的系间跨越的金属,优选钕、铈、钡、钕、铈以及铂,更优选铂以及铈,进一步优选铈。

[0127] 作为磷光发光性化合物,优选下述通式(7)表示的磷光发光性化合物。

[0128] 【化12】

[0129] $M(L)_{ka}(Z)_{kb}$

[0130] (7)

[0131] (式中,M表示钕、铈、钡、钕、铈或者铂。L表示能够在与M表示的金属原子之间形成选自配位键以及共价键构成的组中的至少两个键从而多齿配位的中性或者1~3价的阴离子性的配体。Z表示抗衡阴离子。ka表示1以上的整数、kb表示0以上的整数。L存在多个时,它们互相之间可以相同也可以不同。Z存在多个时,它们互相之间可以相同也可以不同。)

[0132] 式(7)表示的磷光发光性化合物总体上为中性原子价。

[0133] 式(7)中,M优选铂以及铈,更优选铈。作为磷光发光材料,优选铈化合物。中心金属为铈的磷光发光材料在室温下的磷光发光效率高,在制成高效率的发光元件方面有利。

[0134] 式(7)中,作为L,可列举如,包含能够与M表示的金属原子通过配位键或者共价键而键合的氮原子以及能够与M表示的金属原子通过配位键或者共价键而键合的氧原子的配体、包含能够与M表示的金属原子通过配位键或者共价键而键合的氮原子以及能够与M表示的金属原子通过配位键或者共价键而键合的碳原子的配体、包含两个能够与M表示的金属原子通过配位键或者共价键而键合的氧原子的配体、包含两个能够与M表示的金属原子通过配位键或者共价键而键合的氮原子的配体、以及包含能够与M表示的金属原子通过配位键或者共价键而键合的磷原子以及M表示的金属原子通过配位键或者共价键而键合的碳原子的配体。

[0135] 作为包含能够与M表示的金属原子通过配位键或者共价键而键合的氮原子以及能够与M表示的金属原子通过配位键或者共价键而键合的氧原子的配体,可列举8-喹啉醇、8-喹啉醇的衍生物、苯并喹啉醇以及苯并喹啉醇的衍生物。

[0136] 作为包含能够与M表示的金属原子通过配位键或者共价键而键合的氮原子以及能够与M表示的金属原子通过配位键或者共价键而键合的碳原子的配体,可列举2-苯基-吡啶、2-苯基-吡啶的衍生物。作为包含两个能够与M表示的金属原子通过配位键或者共价键而键合的氧原子的配体,可列举乙酰丙酮以及乙酰丙酮的衍生物。包含两个能够与M表示的金属原子通过配位键或者共价键而键合的氮原子的配体可列举2,2'-联吡啶以及2,2'-联

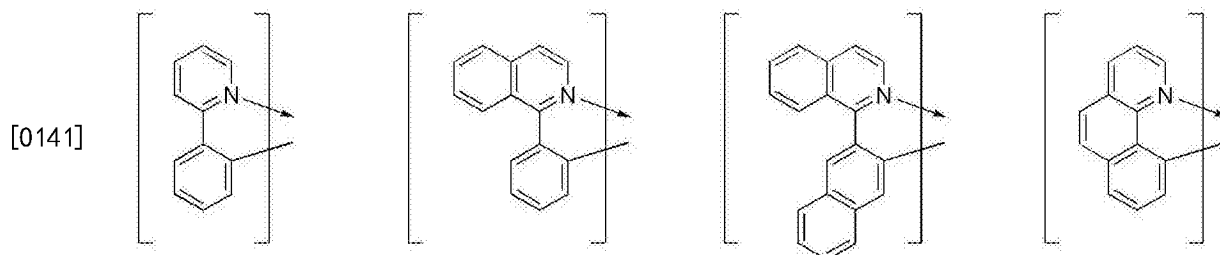
吡啶的衍生物。

[0137] 作为L, 优选包含能够与M表示的金属原子通过配位键或者共价键而键合的氮原子以及能够与M表示的金属原子通过配位键或者共价键而键合的碳原子的配体、以及包含两个能够与M表示的金属原子通过配位键或者共价键而键合的氮原子的配体, 更优选包含能够与M表示的金属原子通过配位键或者共价键而键合的氮原子以及能够与M表示的金属原子通过配位键或者共价键而键合的碳原子的配体、且单阴离子性的邻位金属化配体 (以下称为“单阴离子性的邻位金属化配体”)、以及单阴离子性的邻位金属化配体相互键合而成2价或者3价的配体, 进一步优选包含能够与M表示的金属原子通过配位键或者共价键而键合的氮原子以及能够与M表示的金属原子通过配位键或者共价键而键合的碳原子的配体、且单阴离子性的邻位金属化配体。

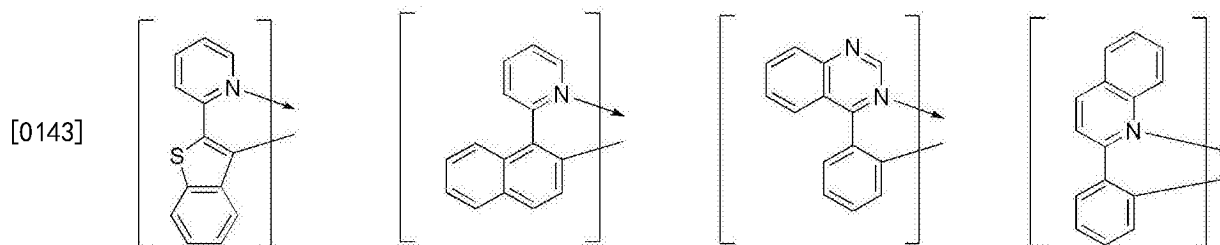
[0138] 式(7)中的L可以一种单独使用也可以两种以上并用, 一种单独使用时, 式(7)表示的磷光发光性化合物为均配络合物(homoleptic complex), 两种以上并用时, 式(7)表示的磷光发光性化合物为混配络合物(heteroleptic complex)。

[0139] 以下例示出单阴离子性的邻位金属化配体。

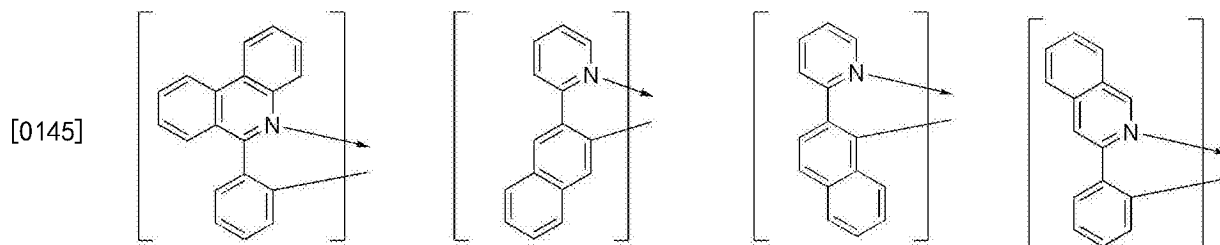
[0140] 【化13】



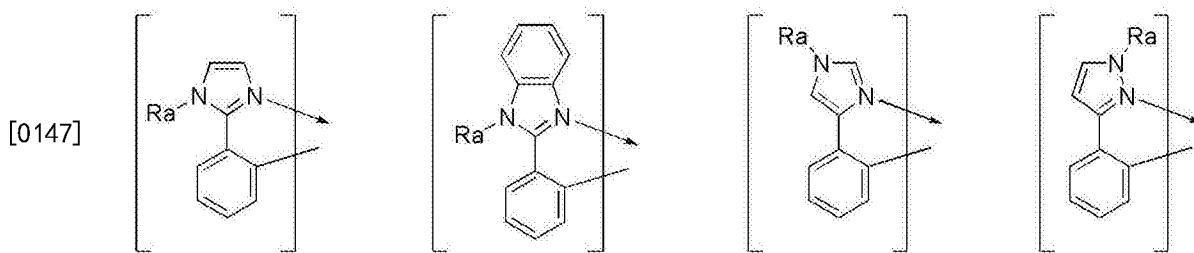
[0142] 【化14】



[0144] 【化15】

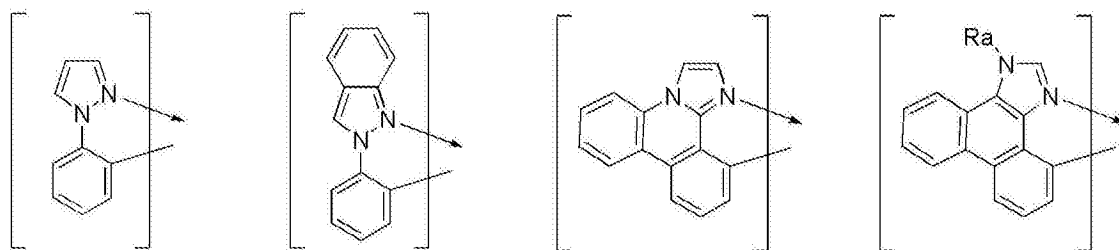


[0146] 【化16】

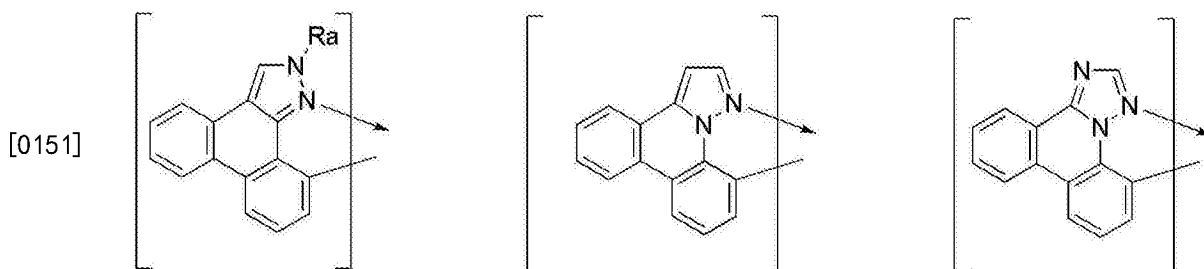


[0148] 【化17】

[0149]

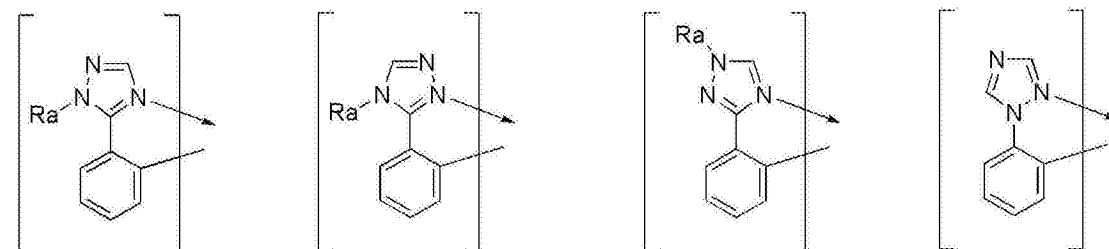


[0150] 【化18】



[0152] 【化19】

[0153]



[0154] (式中,Ra表示可取代的烷基、可取代的烷氧基、可取代的芳基、可取代的芳基氧基、可取代的芳烷基、可取代的芳基烷氧基、可取代的1价杂环基、取代氨基、取代羰基、取代氧羰基、氟原子或者氰基。箭头表示配位键。)

[0155] 作为Ra,优选可取代的烷基、烷氧基、可取代的芳基以及可取代的芳烷基。

[0156] 上述例示的单阴离子性的邻位金属化配体中的任意氢原子可以被烷基、芳基、1价芳香族杂环基、烷氧基、芳基氧基、芳烷基、芳基烷氧基、取代氨基、取代羰基、取代氧羰基、氟原子或者氰基取代。该取代基存在多个时,它们可以相同也可以不同,也可以互相键合,与分别键合的原子同时形成环结构。

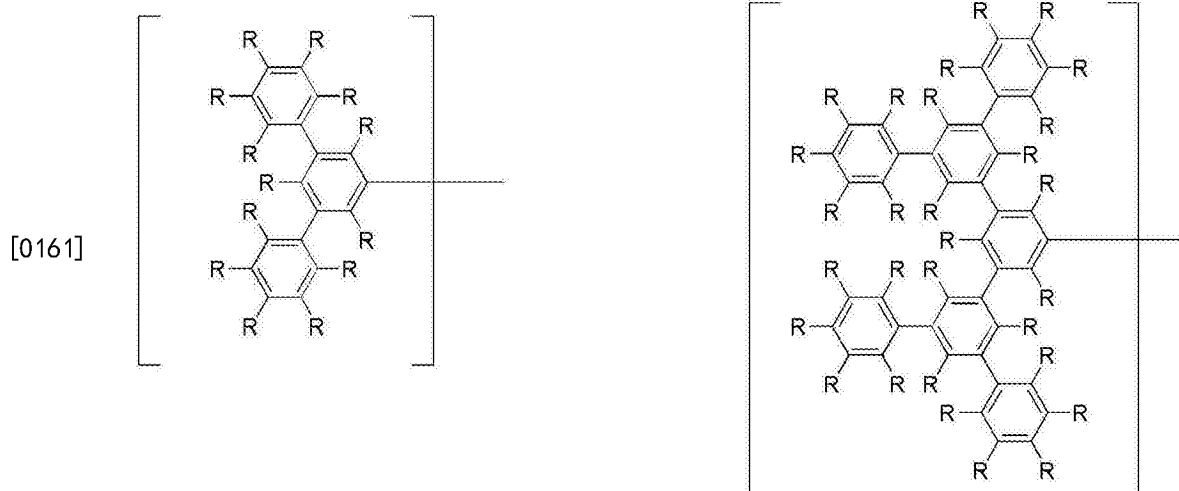
[0157] 从相对于溶剂的溶解度的观点出发,磷光发光性化合物中包含的配体L优选包含提高在有机溶剂中的溶解性的取代基。作为提高在有机溶剂中的溶解性的取代基,优选可取代的烷基、可取代的烷氧基、可取代的芳基、可取代的1价芳香族杂环基以及可取代的芳

烷基。提高在有机溶剂中的溶解性的取代基的氢原子以外的原子的总数优选3个以上,更优选5个以上,进一步优选7个以上,特别优选10个以上。此外,提高在有机溶剂中的溶解性的取代基优选被导入磷光发光性化合物所具有的全部的配体中。此时,提高在有机溶剂中的溶解性的取代基的每个配体可以相同也可以不同。

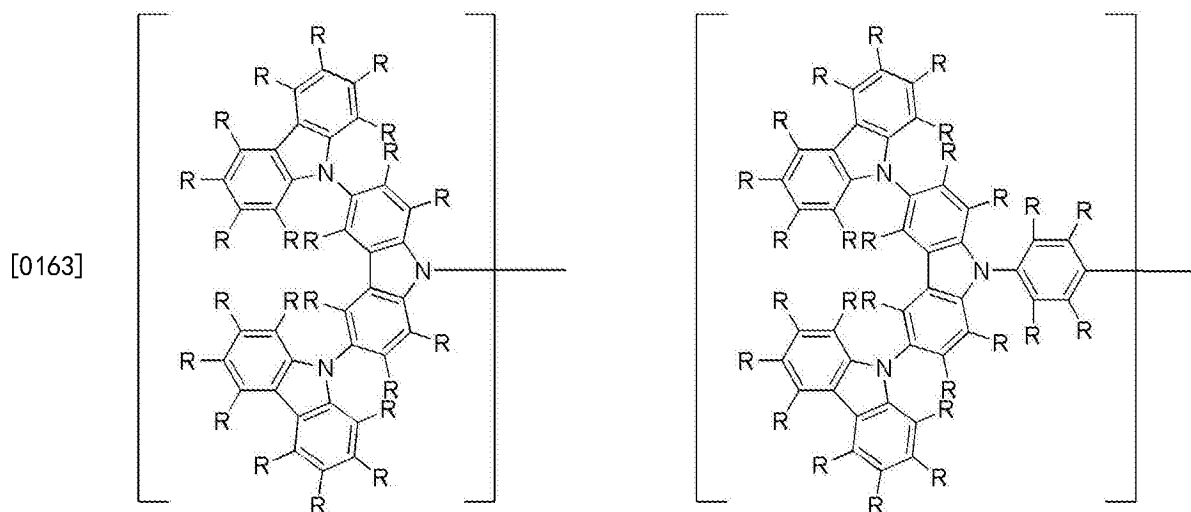
[0158] 作为提高在有机溶剂中的溶解性的取代基,优选包含选自可取代的芳基以及可取代的1价的芳香族杂环基构成的组中的1种以上基团的树枝状基团。树枝状基团是指分枝结构(branching structure),通过将树枝状基团作为取代基导入到配体中,磷光发光性化合物能够成为:除了提高溶解性以外,例如提高涂膜性,具有赋予了电荷传输性等功能性(functionality)、调整发光色等的效果的高密度的功能性的磷光发光性化合物。此外,作为取代基具有树枝状基团的高度分枝的高分子有时称为树枝状大分子。树枝状大分子例如国际公开第02/066575号、国际公开第02/066552号以及国际公开第02/067343号中记载的、以种种功能作为目的设计合成的高分子。

[0159] 以下,例示代表的树枝状基团。

[0160] 【化20】

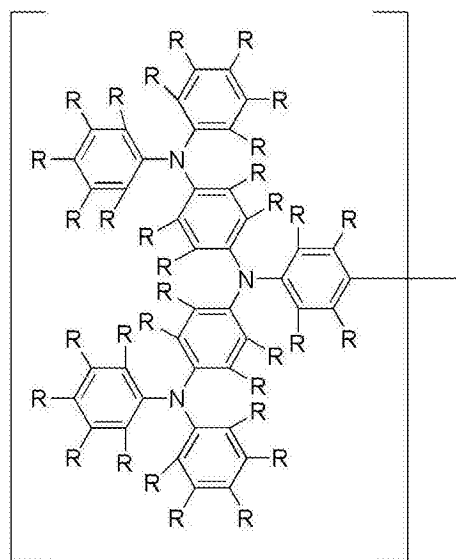
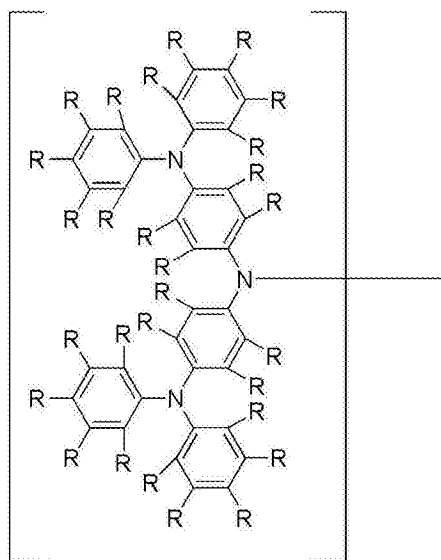


[0162] 【化21】



[0164] 【化22】

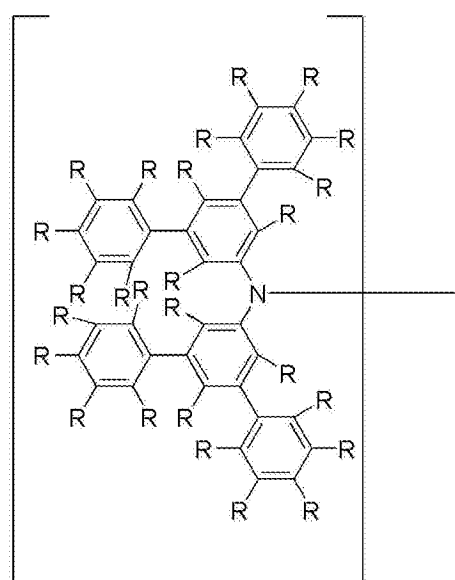
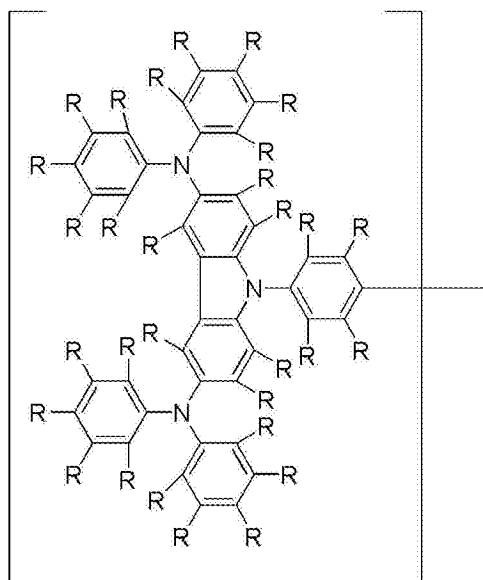
[0165]



[0166]

【化23】

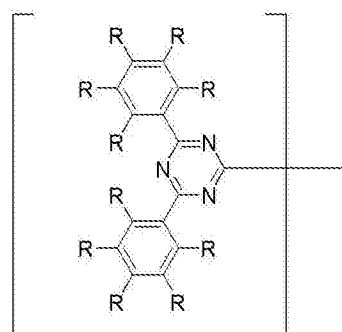
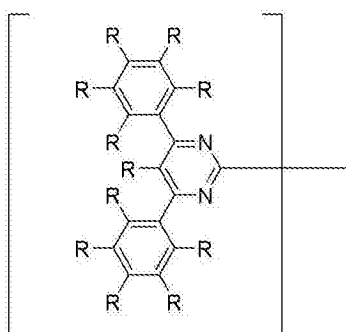
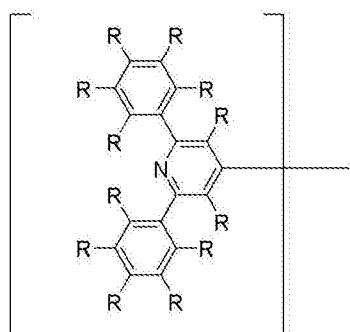
[0167]



[0168]

【化24】

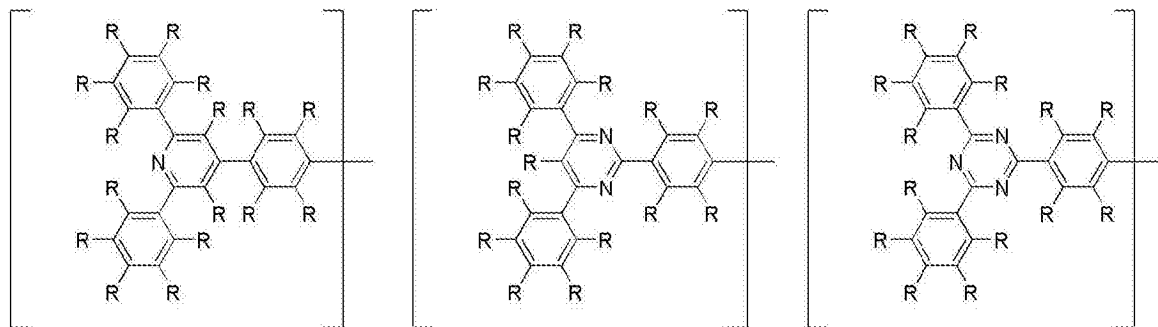
[0169]



[0170]

【化25】

[0171]



[0172] (式中,R表示氢原子、可取代的烷基、可取代的烷氧基、可取代的芳基、可取代的芳基氧基、可取代的芳烷基、可取代的芳基烷氧基、可取代的1价芳香族杂环基、取代氨基、取代羰基、取代氧羰基、氟原子或者氰基,两个R键合并与各自键合的碳原子同时形成环结构。多个存在的R,互相之间可以相同也可以不同。)

[0173] R优选氢原子、可取代的烷基、可取代的芳基、可取代的1价芳香族杂环基、可取代的烷氧基、可取代的芳基氧基、可取代的芳烷基以及取代氨基,更优选氢原子、可取代的烷基以及可取代的芳基。

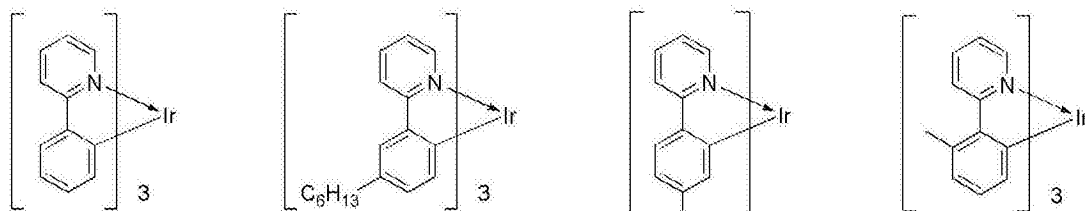
[0174] 作为两个R键合形成的环结构,优选可以被烷基取代的环戊环、可以被烷基取代的环己环以及可以被烷基取代的环庚环。另外,该环结构进一步可以是苯环等缩合的稠环结构。

[0175] 式(7)中,作为Z表示的抗衡阴离子,可列举质子酸的共轭碱。作为质子酸的共轭碱的具体例子,可列举氟化物离子、氯化物离子、溴化物离子、碘化物离子、硫酸根离子、硝酸根离子、碳酸根离子、高氯酸根离子、四氟硼酸根离子、四(五氟苯基)硼酸根离子、六氟磷酸根离子、甲烷磺酸根离子以及三氟乙酸根离子。

[0176] 作为式(7)表示的磷光发光性化合物,优选:M为铱(III),L为单阴离子性的邻位金属化配体,ka为3,kb为0的磷光发光性化合物。

[0177] 作为式(7)表示的磷光发光性化合物,可例示出下述磷光发光性化合物。

[0178] 【化26】



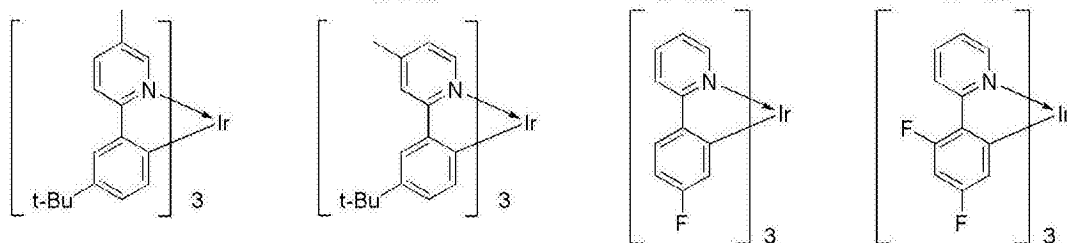
Ir-1a

Ir-2a

Ir-3a

Ir-4a

[0179]

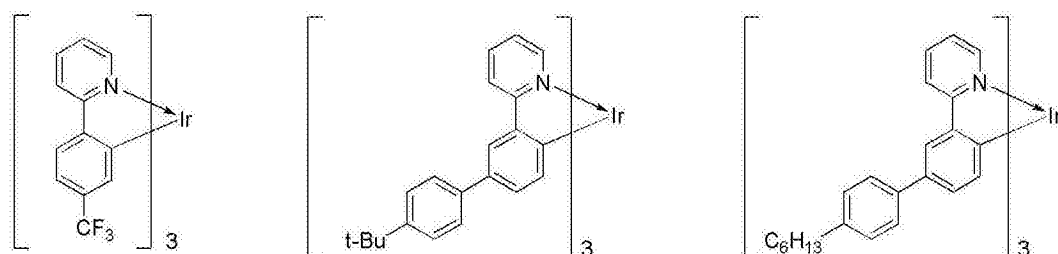


Ir-5a

Ir-6a

Ir-7a

Ir-8a



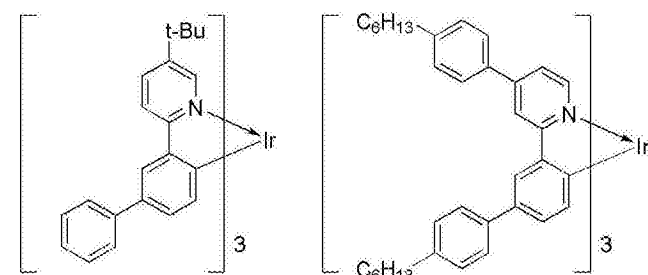
Ir-9a

Ir-10a

Ir-11a

[0180]

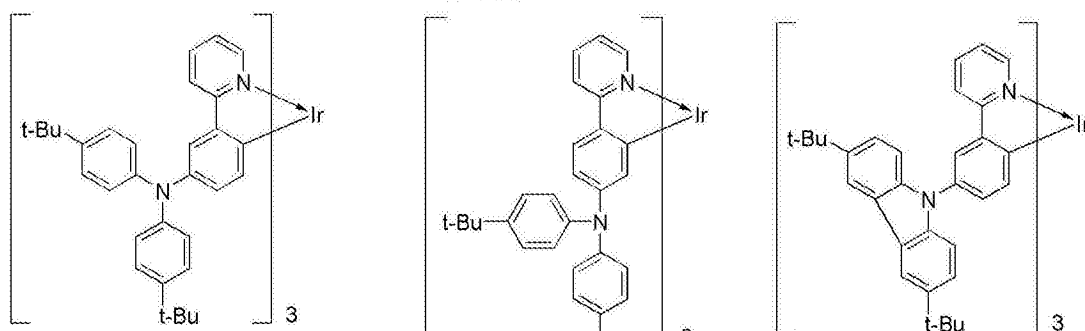
【化27】



Ir-12a

Ir-13a

[0181]



Ir-14a

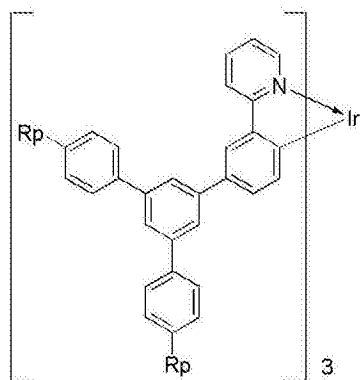
Ir-15a

Ir-16a

[0182]

【化28】

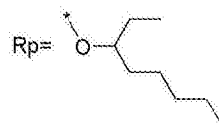
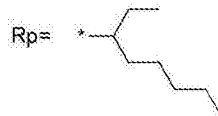
[0183]



Ir-17a

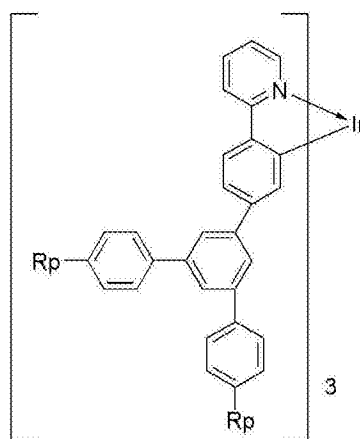
Rp = H

Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

[0184]

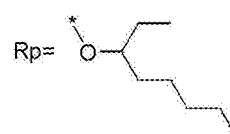
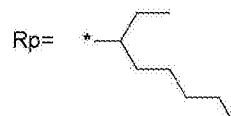
【化29】



Ir-18a

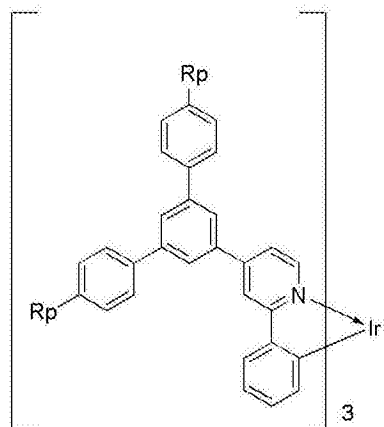
Rp = H

Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

[0186]

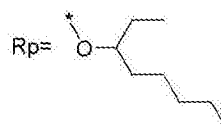
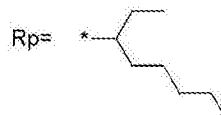
【化30】



Ir-19a

Rp = H

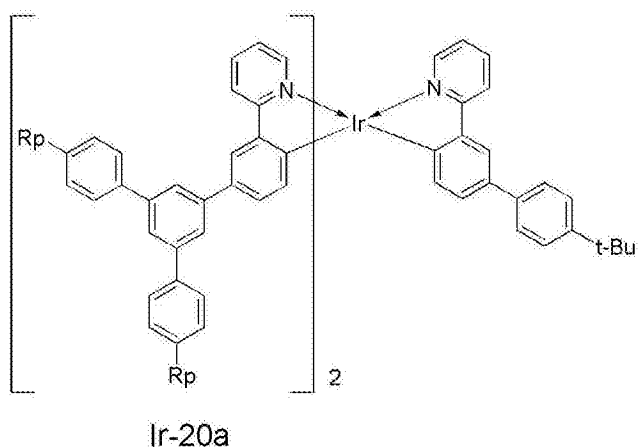
Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

[0188]

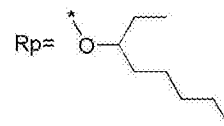
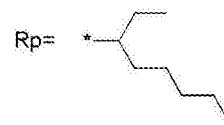
【化31】

[0189]



Rp = H

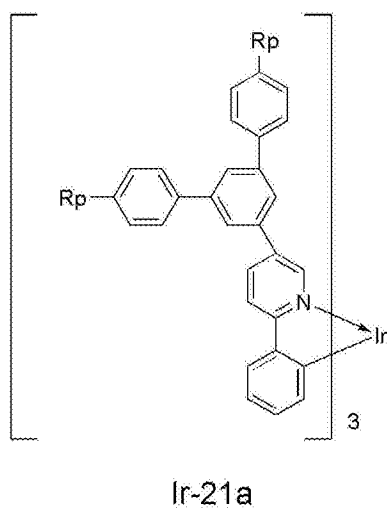
Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

[0190]

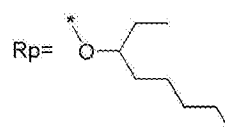
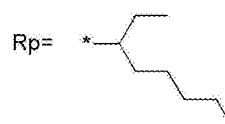
【化32】

[0191]



Rp = H

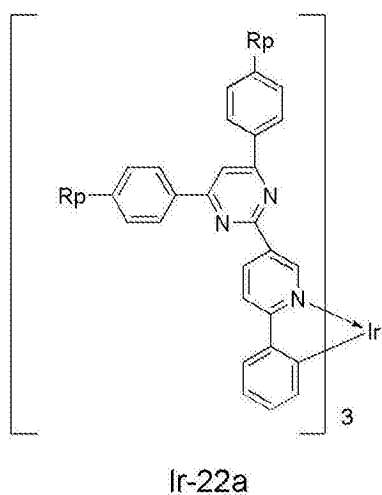
Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

[0192]

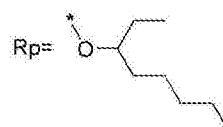
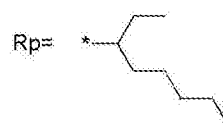
【化33】

[0193]



Rp = H

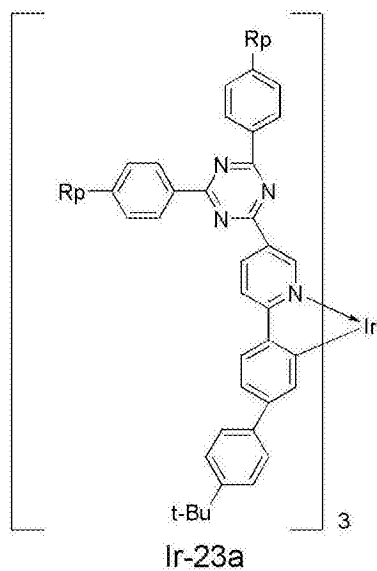
Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

[0194]

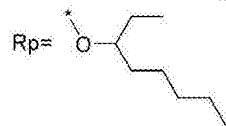
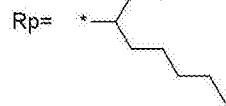
【化34】

[0195]



Rp = H

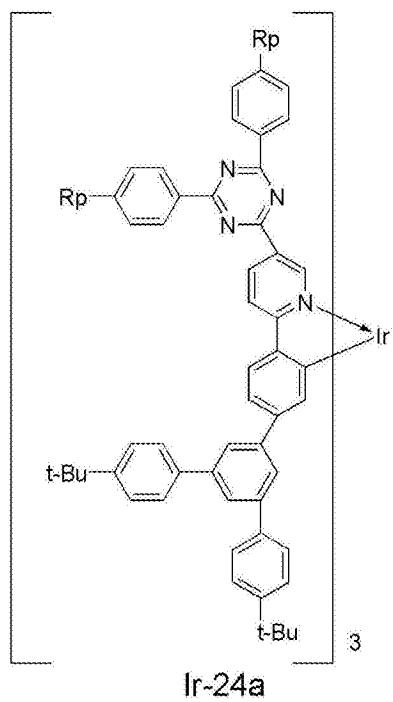
Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

[0196]

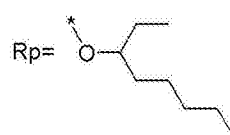
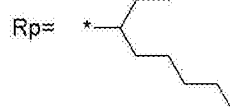
【化35】

[0197]



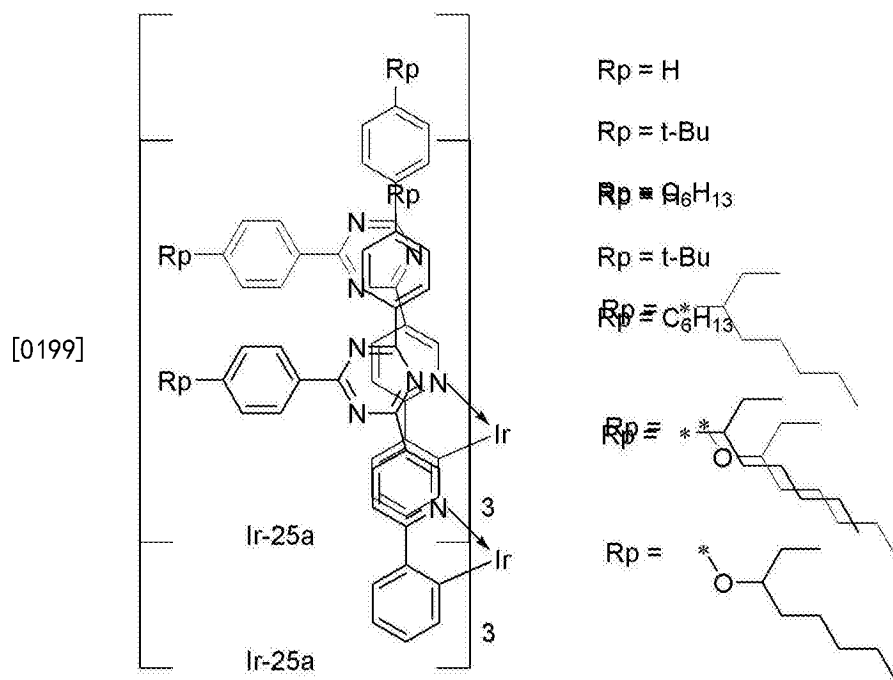
Rp = H

Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

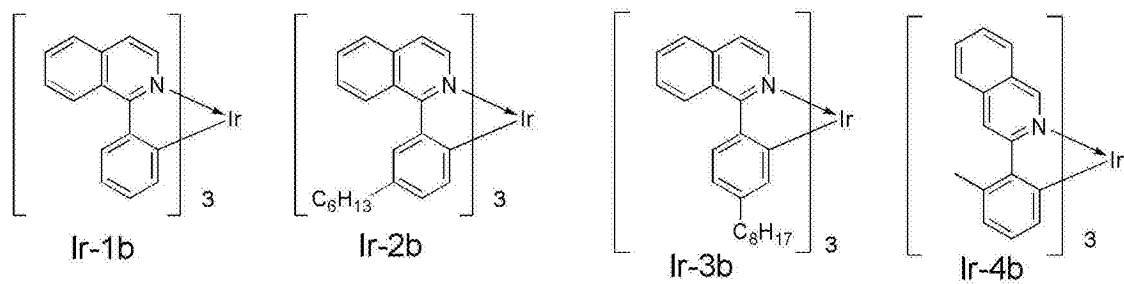
[0198]

【化36】



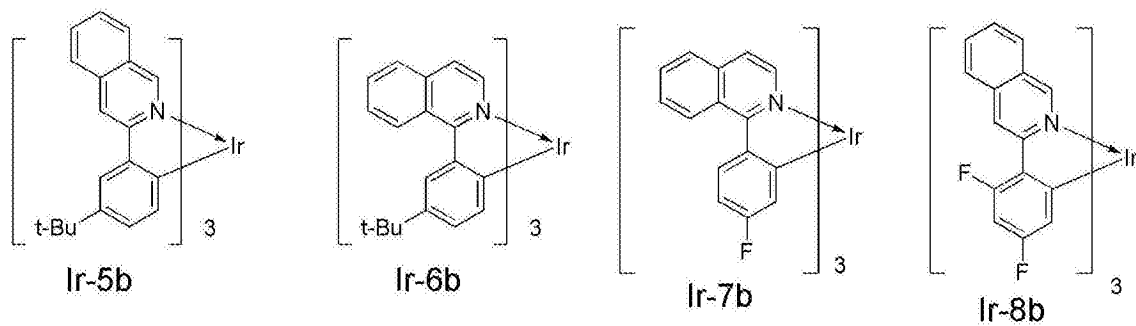
[0200] 【化37】

[0201]



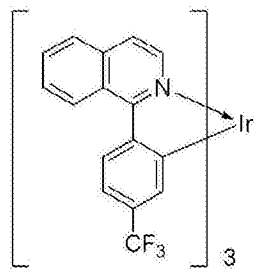
[0202] 【化38】

[0203]

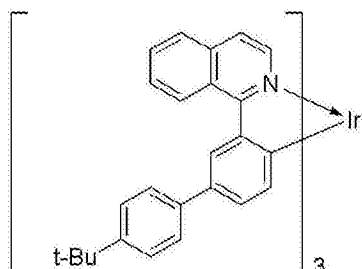


[0204] 【化39】

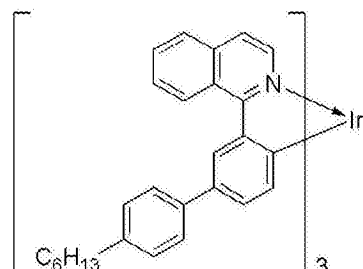
[0205]



Ir-9b



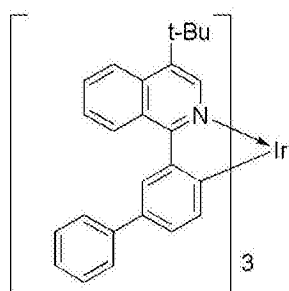
Ir-10b



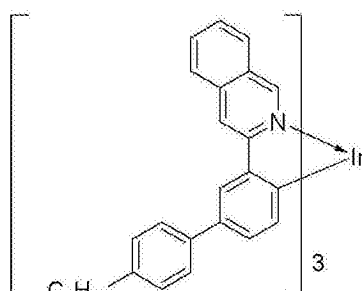
Ir-11b

[0206] 【化40】

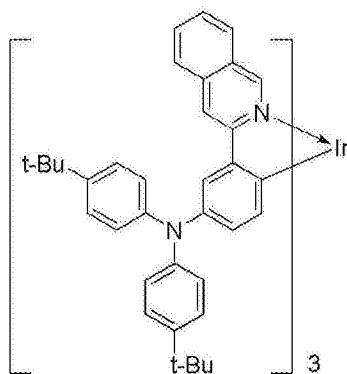
[0207]



Ir-12b



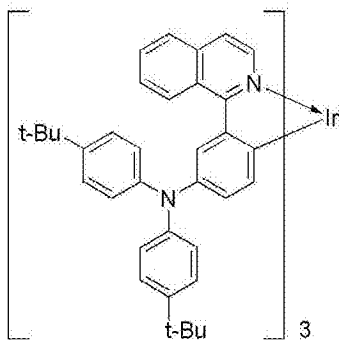
Ir-13b



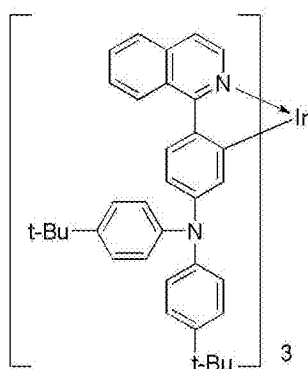
Ir-14b

[0208] 【化41】

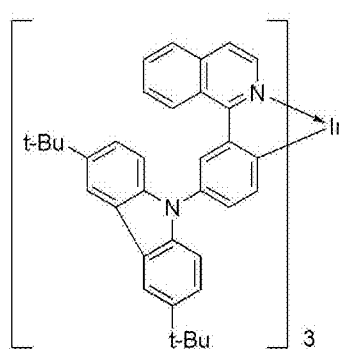
[0209]



Ir-15b



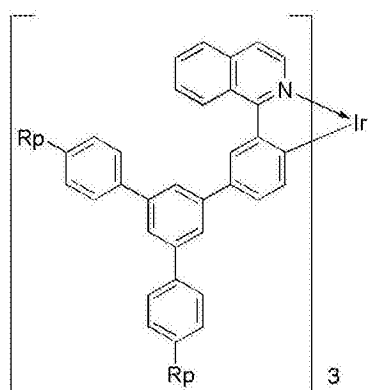
Ir-16b



Ir-17b

[0210] 【化42】

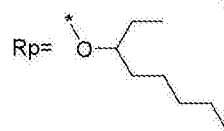
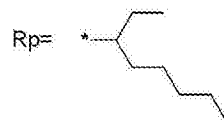
[0211]



Ir-18b

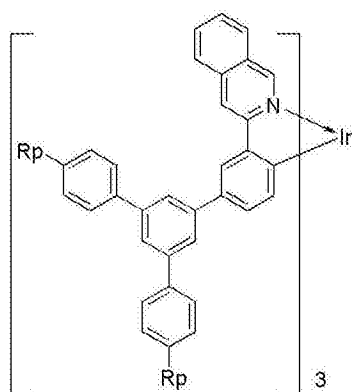
Rp = H

Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

[0212]

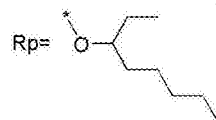
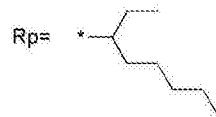
【化43】



Ir-19b

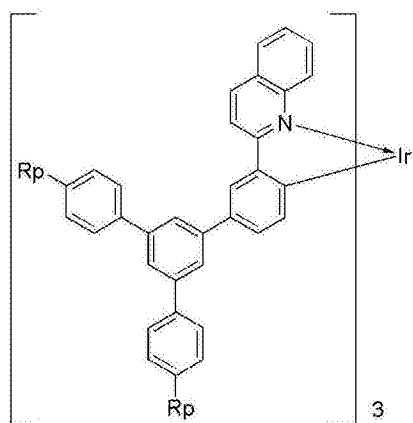
Rp = H

Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

[0214]

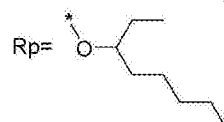
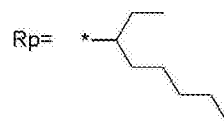
【化44】



Ir-20b

Rp = H

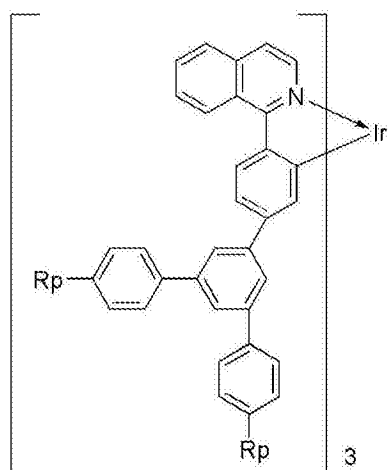
Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

[0216]

【化45】

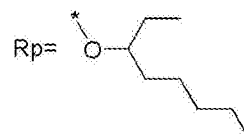
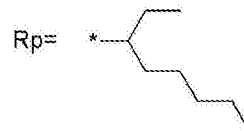
[0217]



Ir-21b

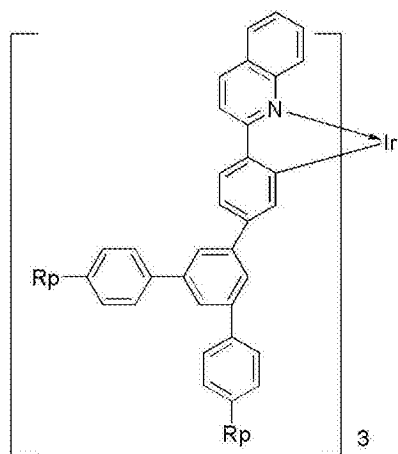
Rp = H

Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

[0218] 【化46】

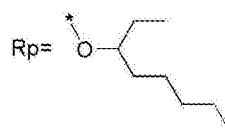
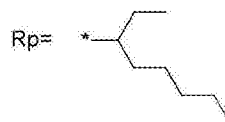
[0219]



Ir-22b

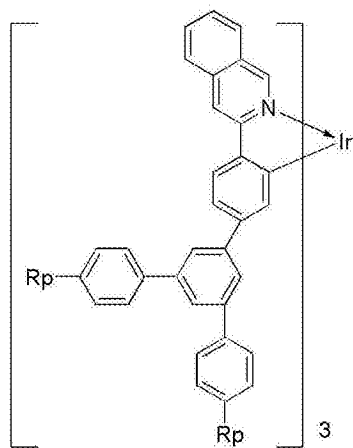
Rp = H

Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

[0220] 【化47】

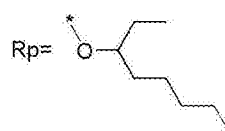
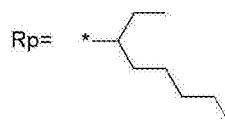
[0221]



Ir-23b

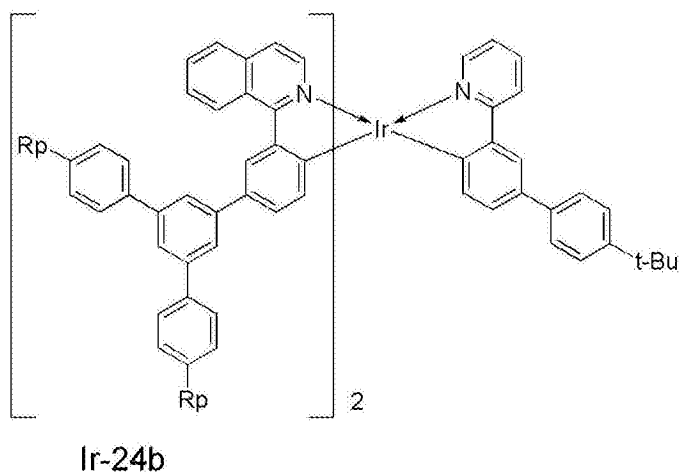
Rp = H

Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

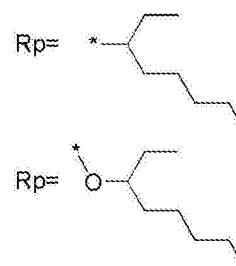
[0222] 【化48】

[0223]



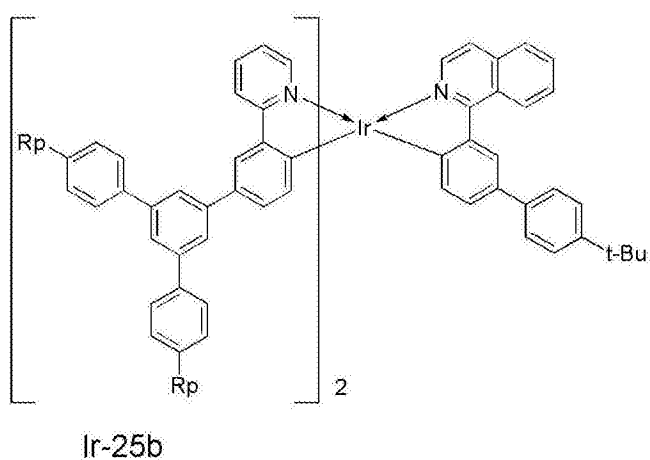
Rp = H

Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

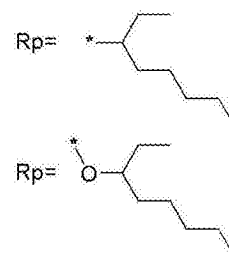
[0224]

【化49】



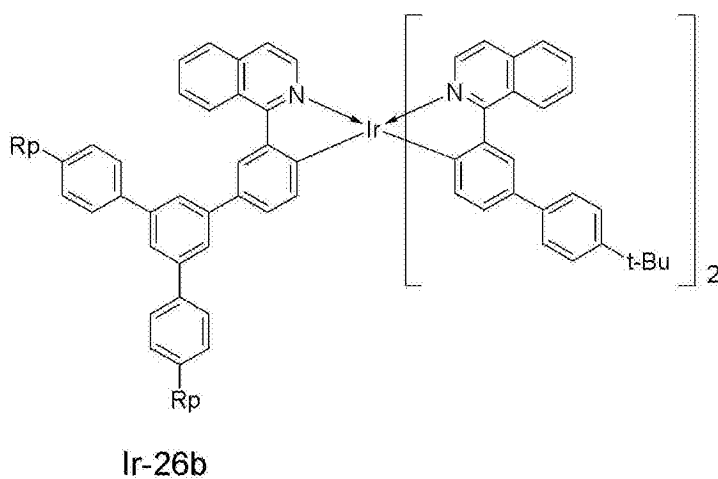
Rp = H

Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

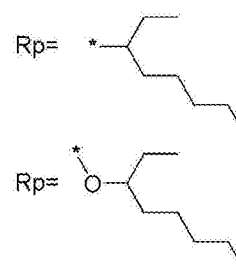
[0226]

【化50】



Rp = H

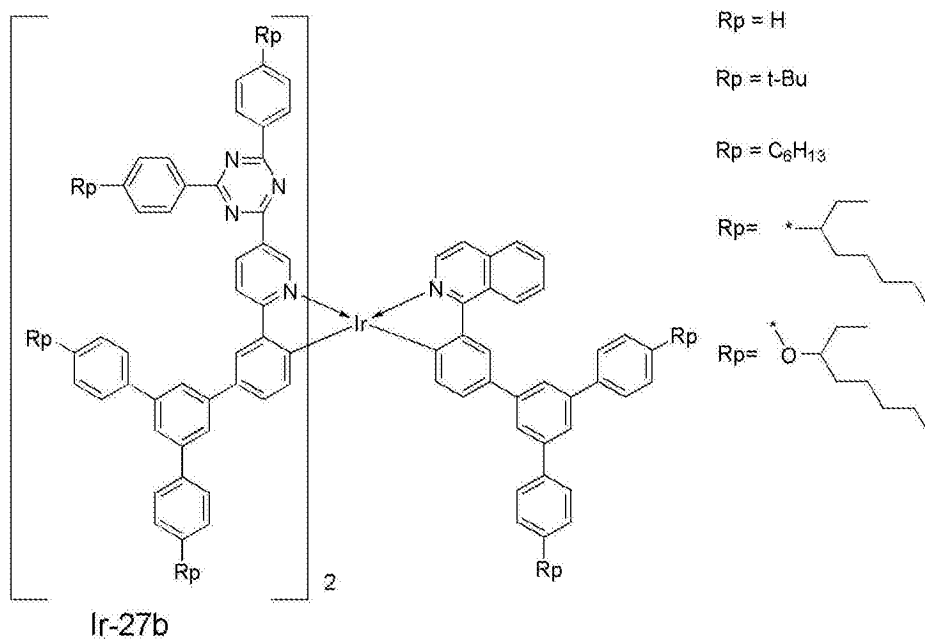
Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

[0228]

【化51】

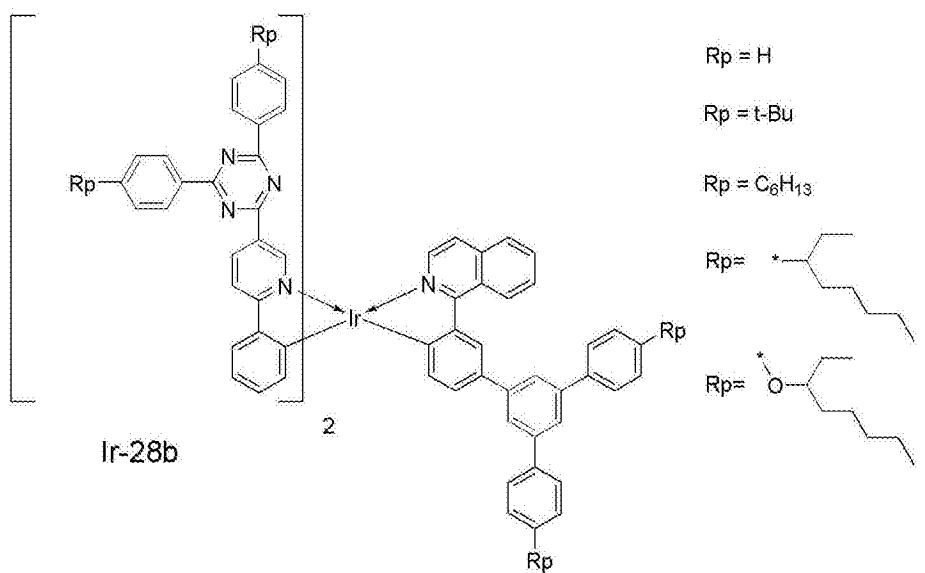
[0229]



[0230]

【化52】

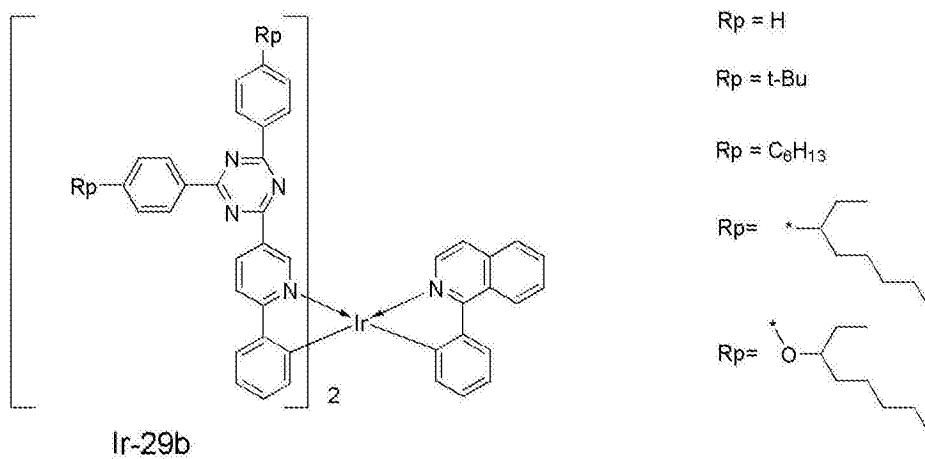
[0231]



[0232]

【化53】

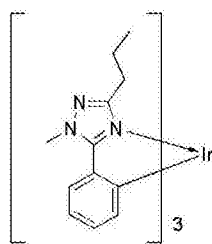
[0233]



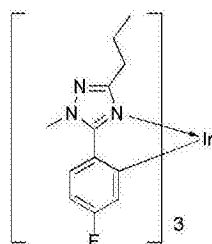
[0234]

【化54】

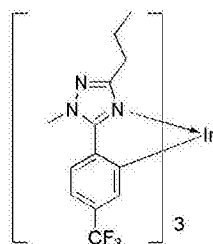
[0235]



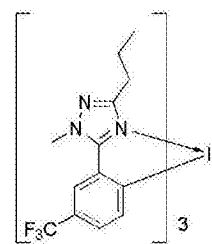
Ir-1c



Ir-2c



Ir-3c

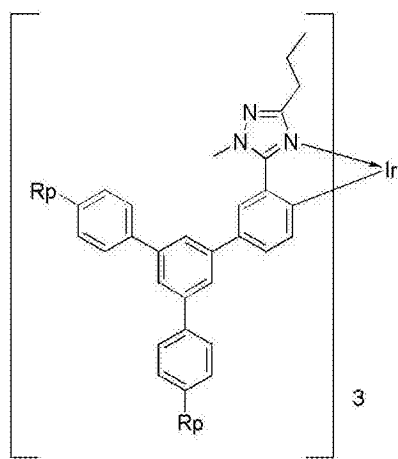


Ir-4c

[0236]

【化55】

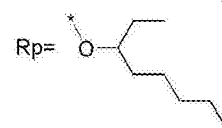
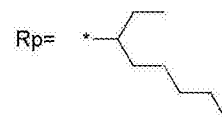
[0237]



Ir-5c

Rp = H

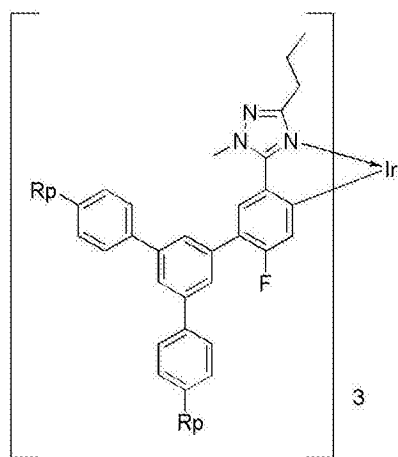
Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

[0238]

【化56】

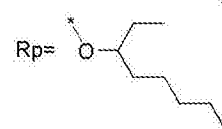
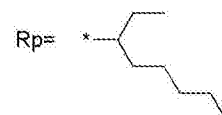
[0239]



Ir-6c

Rp = H

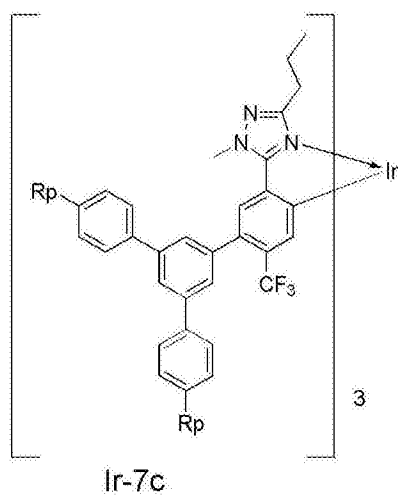
Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

[0240]

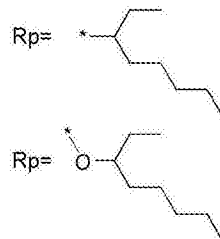
【化57】

[0241]



Rp = H

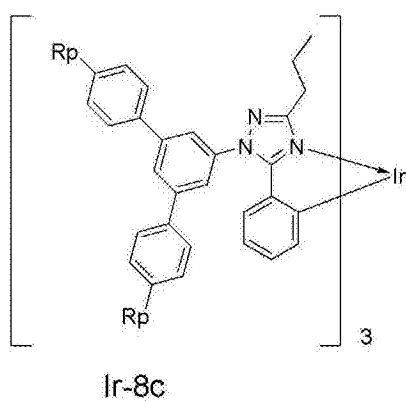
Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

[0242]

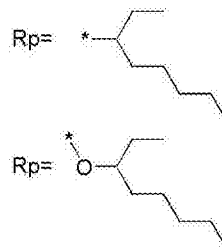
【化58】

[0243]



Rp = H

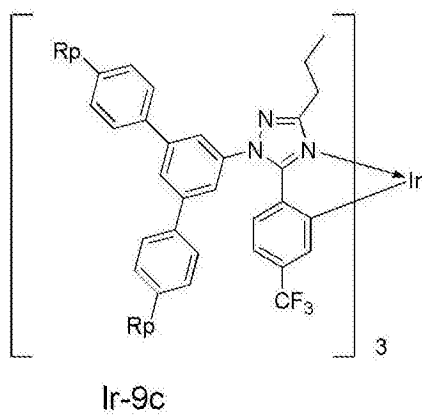
Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

[0244]

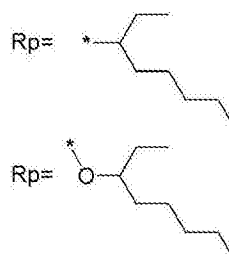
【化59】

[0245]



Rp = H

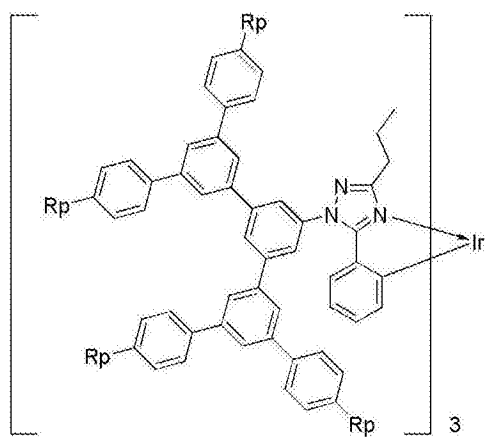
Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

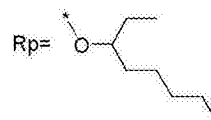
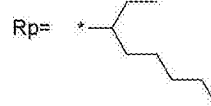
[0246]

【化60】

[0247]

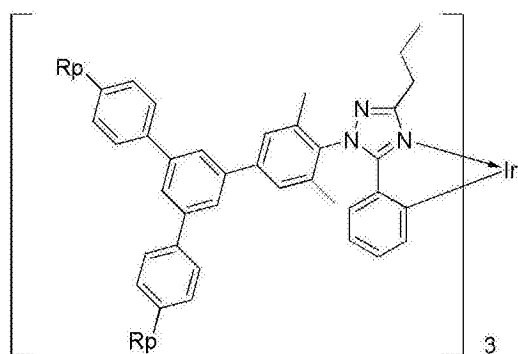


Ir-10c

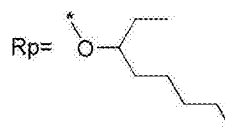
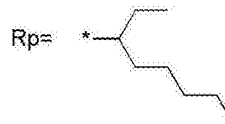
 $R_p = H$ $R_p = t-Bu$ $R_p = C_6H_{13}$ 

[0248]

【化61】

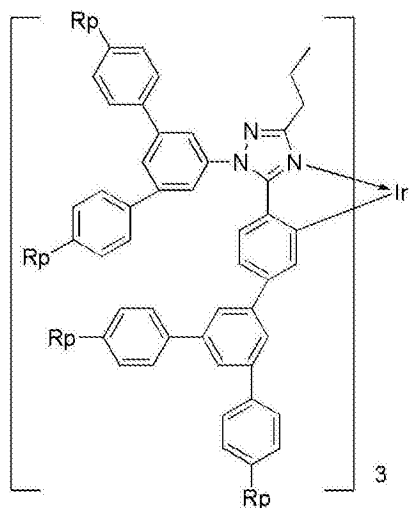


Ir-11c

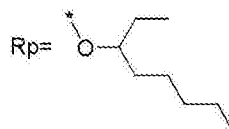
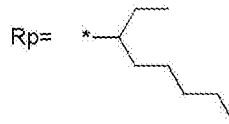
 $R_p = H$ $R_p = t-Bu$ $R_p = C_6H_{13}$ 

[0250]

【化62】



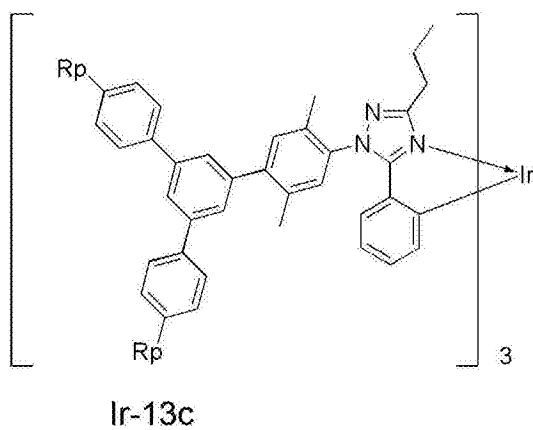
Ir-12c

 $R_p = H$ $R_p = t-Bu$ $R_p = C_6H_{13}$ 

[0252]

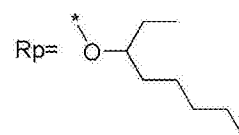
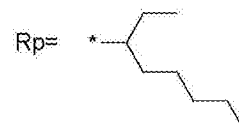
【化63】

[0253]



Rp = H

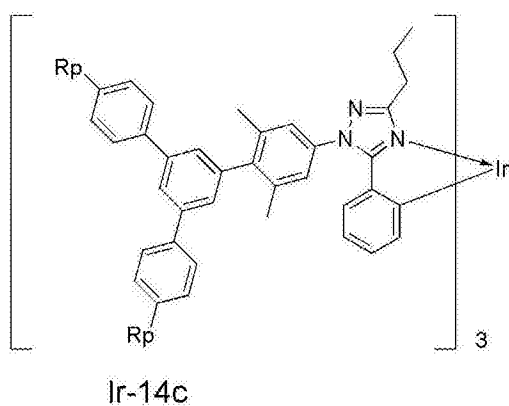
Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

[0254]

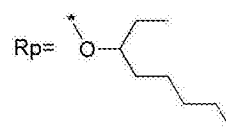
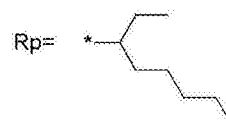
【化64】

[0255]



Rp = H

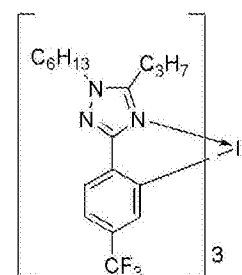
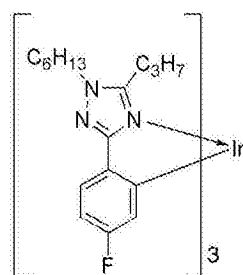
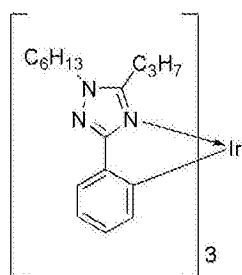
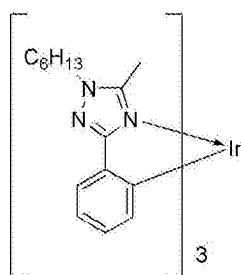
Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

[0256]

【化65】

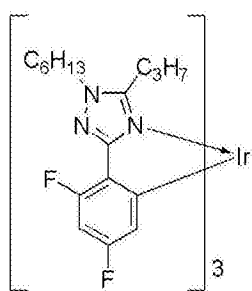
[0257]



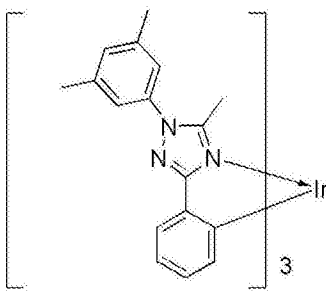
[0258]

【化66】

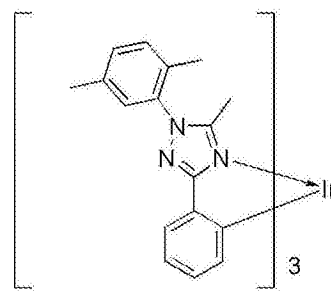
[0259]



Ir-5d



Ir-6d

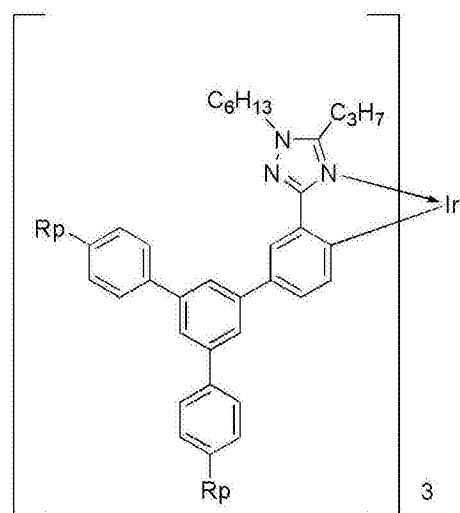


Ir-7d

[0260]

【化67】

[0261]

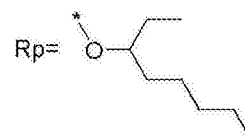
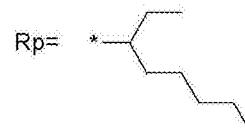


Ir-8d

Rp = H

Rp = t-Bu

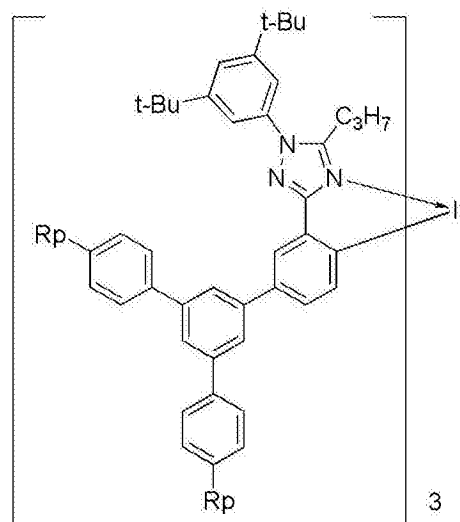
Rp = C6H13



[0262]

【化68】

[0263]

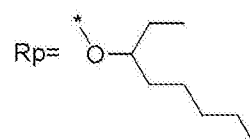
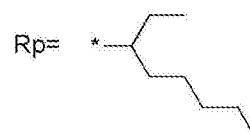


Ir-9d

Rp = H

Rp = t-Bu

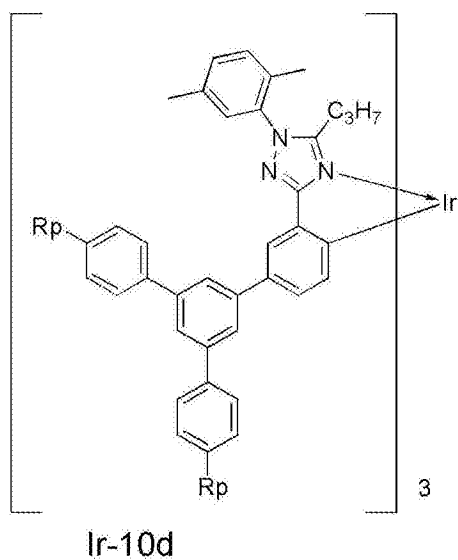
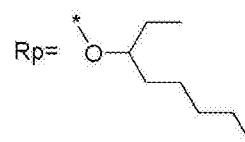
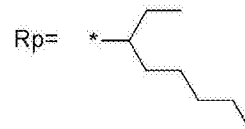
Rp = C6H13



[0264]

【化69】

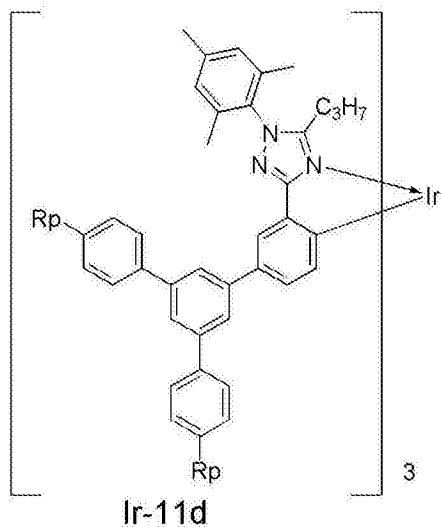
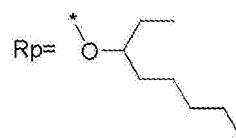
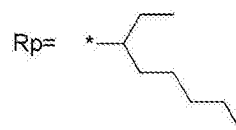
[0265]

R_p = HR_p = t-BuR_p = C₆H₁₃

[0266]

【化70】

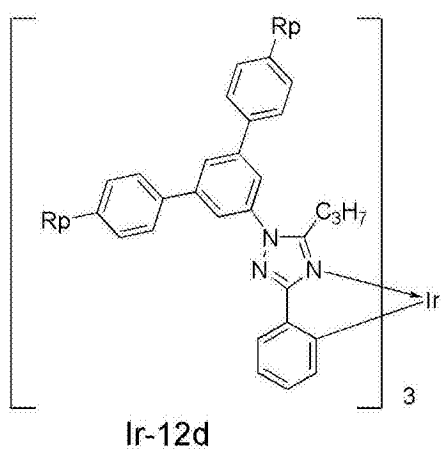
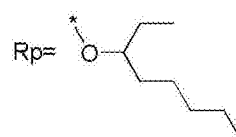
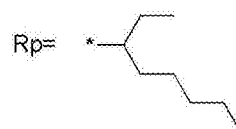
[0267]

R_p = HR_p = t-BuR_p = C₆H₁₃

[0268]

【化71】

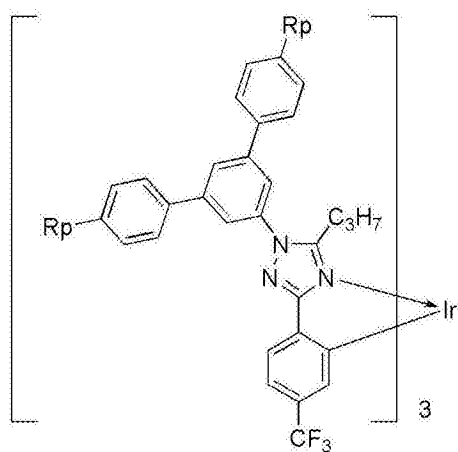
[0269]

R_p = HR_p = t-BuR_p = C₆H₁₃

[0270]

【化72】

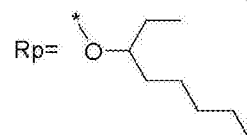
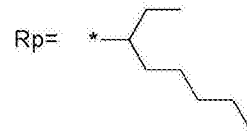
[0271]



Ir-13d

Rp = H

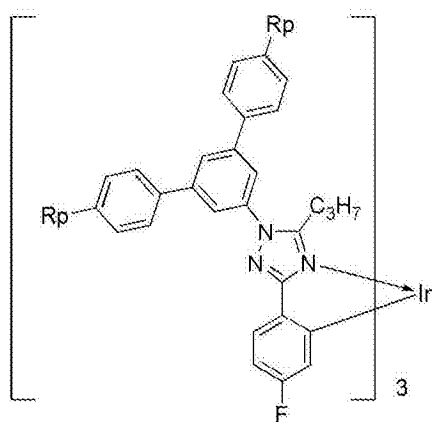
Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

[0272]

【化73】

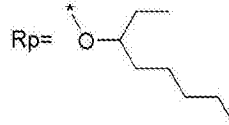
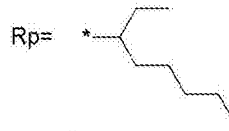
[0273]



Ir-14d

Rp = H

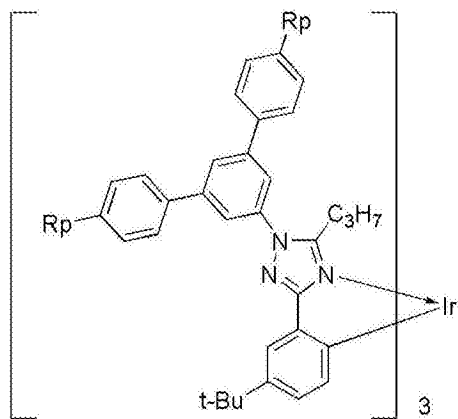
Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

[0274]

【化74】

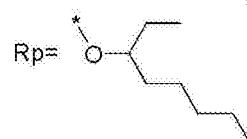
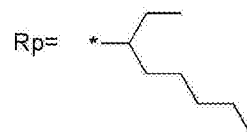
[0275]



Ir-15d

Rp = H

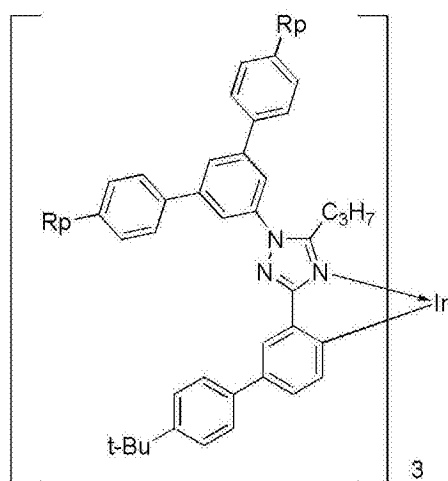
Rp = t-Bu

Rp = C₆H₁₃

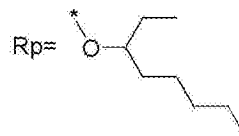
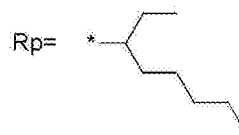
[0276]

【化75】

[0277]



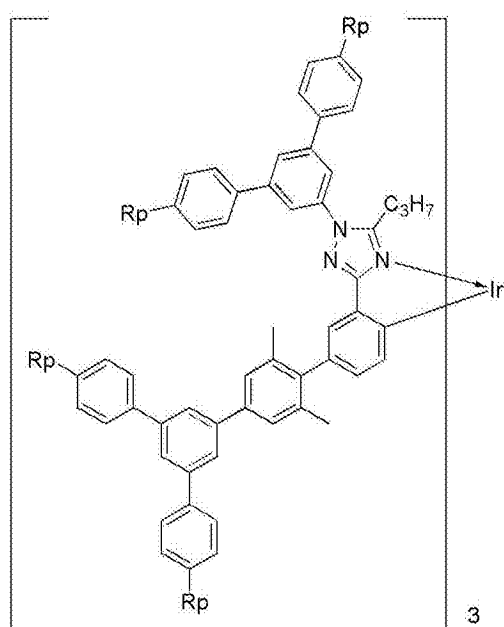
Ir-16d

 $R_p = H$ $R_p = t-Bu$ $R_p = C_6H_{13}$ 

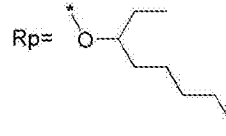
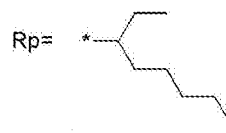
[0278]

【化76】

[0279]



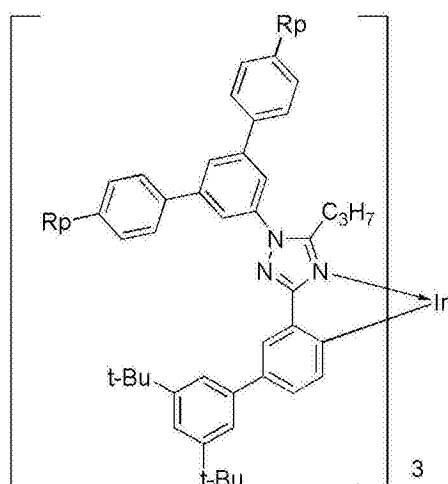
Ir-17d

 $R_p = H$ $R_p = t-Bu$ $R_p = C_6H_{13}$ 

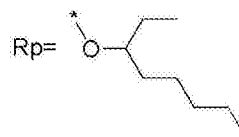
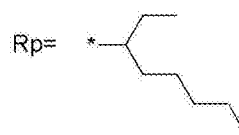
[0280]

【化77】

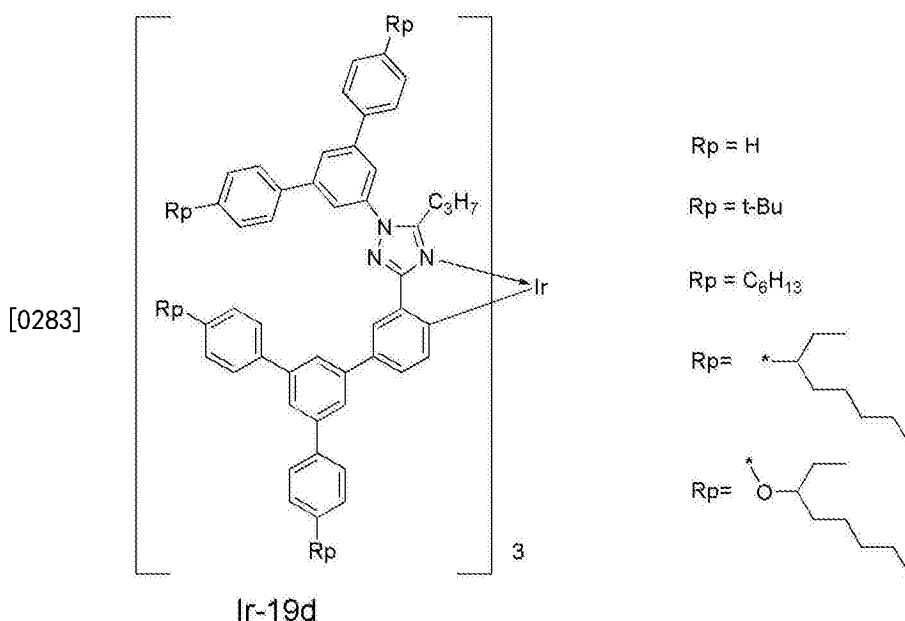
[0281]



Ir-18d

 $R_p = H$ $R_p = t-Bu$ $R_p = C_6H_{13}$ 

[0282] 【化78】



[0284] (式中, t-Bu表示叔丁基。)

[0285] 上述例示的各磷光发光性化合物中任意的氢原子可以被可取代的烷基、可取代的烷氧基、可取代的芳基、可取代的芳基氧基、可取代的芳烷基、可取代的芳基烷氧基、可取代的1价芳香族杂环基、取代氨基、取代羰基、取代氧羰基、氟原子或者氰基取代。该取代基存在多个时,它们可以相同也可以不同,互相键合,可以与各自键合的原子同时形成环结构。

[0286] 上述的磷光发光性化合物的例示中,作为树枝状基团部位所具有的取代基而记载的Rp,优选烷基以及烷氧基,更优选直链、支链或者环状的未取代烷基。从合成的容易性以及得到的磷光发光性化合物用于发光元件的制作时的在有机溶剂中易于溶解的观点出发优选t-Bu(叔丁基)、C₆H₁₃(己基)以及乙基己基等烷基。

[0287] 式(7)表示的磷光发光性化合物从亮度寿命的观点出发,优选式Ir-2a~式Ir-6a、式Ir-10a~式Ir-13a、式Ir-17a~式Ir-25a、式Ir-2b~式Ir-6b、式Ir-10b~式Ir-13b、式Ir-18b~式Ir-29b、式Ir-1c~式Ir-14c、以及式Ir-1d~式Ir-19d所表示的磷光发光性化合物,更优选式Ir-10a~式Ir-13a、式Ir-17a~式Ir-24a、式Ir-10b~式Ir-13b、式Ir-18b~式Ir-29b、式Ir-1c、式Ir-5c、式Ir-8c、式Ir-10c~式Ir-14c、式Ir-1d~式Ir-2d、式Ir-6d~式Ir-12d、以及式Ir-15d~式Ir-19d表示的磷光发光性化合物。

[0288] 本发明的液状组合物中包含的磷光络合物化合物可以是包含磷光络合物结构的高分子化合物。此处,高分子化合物是指具有聚苯乙烯换算的分子量在1000以上的分子量分布的化合物。包含磷光络合物结构的高分子化合物优选含有:后述的第二发光层用材料中使用的高分子化合物所具有的重复单元,更优选包含式(8)表示的结构。就该高分子化合物而言,从磷光络合物化合物除去1个或者两个氢原子后的基团可以与高分子化合物的主链或者侧链直接或者隔着成为间隔的2价基团键合。作为成为间隔的2价基,可列举如可取代的亚烷基、可取代的亚芳基以及可取代的2价杂环基,优选可取代的亚烷基以及可取代的亚芳基。作为亚烷基、亚芳基以及2价杂环基可以具有取代基,可列举如烷基、烷氧基、芳基、芳基氧基、芳烷基、芳基烷氧基、芳基烯基、芳基炔基、芳基氨基以及1价杂环基,优选烷基、烷氧基、芳基以及芳基氧基。

[0289] 就本发明的液状组合物包含的磷光发光材料的浓度而言,相对于液状组合物的重量,通常为0.01~5重量%、优选0.05~3重量%、进一步优选0.1~2重量%。

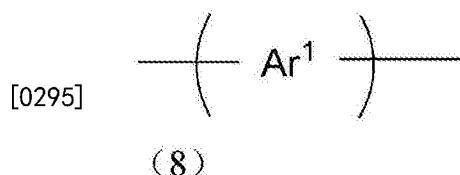
[0290] <第二发光层用材料>

[0291] 本发明的液状化合物进一步可以含有25℃以及1个大气压下为固体的有机化合物(以下称为“第二发光层用材料”)。第二发光层用材料优选基质材料。基质材料是指通过来自激发状态的能量移动使磷光发光材料发光的材料,可以是低分子化合物,也可以是高分子化合物,还可以是它们的混合物。作为基质材料,优选电荷传输性高分子化合物。

[0292] 作为基质材料的低分子化合物的具体例子,可列举咪唑衍生物、三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、多芳基烷烃衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑啉酮衍生物、亚苯基二胺衍生物、芳基胺衍生物、氨基取代查尔酮衍生物、苯乙烯蒽衍生物、茚酮衍生物、腺衍生物、芪衍生物、硅氮烷衍生物、芳香族第三胺化合物、苯乙烯胺化合物、芳香族二甲叉基化合物、卟啉化合物、蒽醌二甲烷衍生物、蒽酮衍生物、二苯基醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、碳化二亚胺衍生物、噻喃二氧化物衍生物、碳化二亚胺衍生物、亚苄基甲烷衍生物、芪吡嗪衍生物、萘、二萘嵌苯等杂环四羧酸酐、酞菁衍生物、8-喹啉醇衍生物的金属络合物、金属酞菁、以苯并噁唑或苯并噻唑等作为配体的金属络合物等。其中,优选咪唑衍生物、咪唑衍生物、亚苯基二胺衍生物、芳基胺衍生物以及芳香族第三胺化合物。

[0293] 作为基质材料的电荷传输性高分子化合物,从电荷注入性以及电荷传输性的观点出发,优选包含式(8)表示的构成单元的高分子化合物。包含式(8)表示的构成单元的高分子化合物进一步可以包含式(9)表示的构成单元。

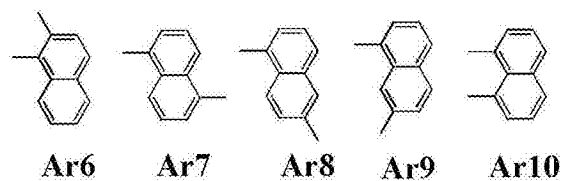
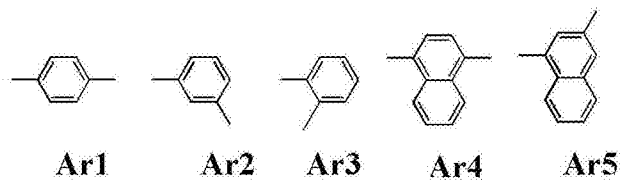
[0294] 【化79】



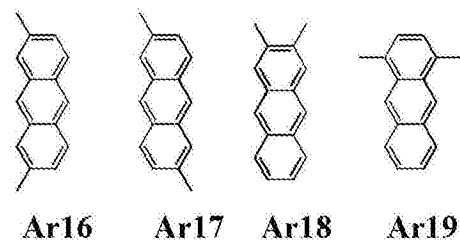
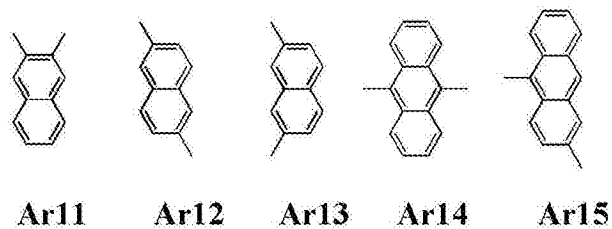
[0296] (式中,Ar¹表示可取代的亚芳基、可取代的2价芳香族杂环基、或者选自该亚芳基以及该2价芳香族杂环基构成的组中的相同或不同的两个以上的基团直接键合的2价基团。)

[0297] 作为式(8)中亚芳基,可列举亚苯基(式Ar1~Ar3)、亚萘基(式Ar4~Ar13)、亚蒽基(式Ar14~Ar19)、亚联苯基(式Ar20~Ar25)、三亚苯基(式Ar26~Ar28)、稠环化合物基(式Ar29~Ar35)、亚苄基(式Ar36~Ar68)以及苯并亚苄基(式Ar69~Ar88)。从使用本发明的液状组合物制造的有机EL元件的发光特性的观点出发,亚芳基优选亚苯基、亚联苯基、三亚苯基以及亚苄基,更优选亚苯基以及亚苄基,特别优选亚苄基。Ar1~Ar88表示的基可以具有取代基。

[0298] 【化80】

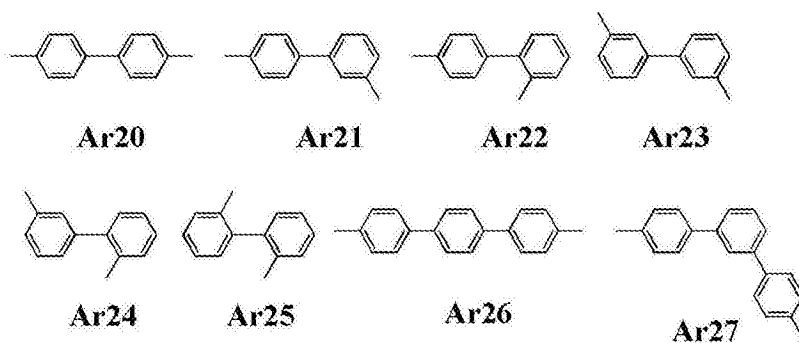


[0299]

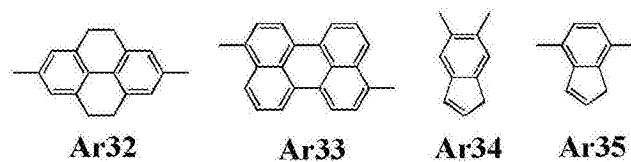
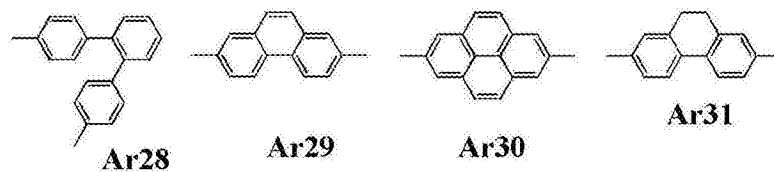


[0300]

【化81】

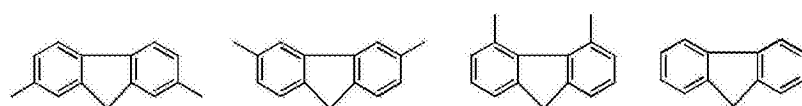


[0301]



[0302]

【化82】

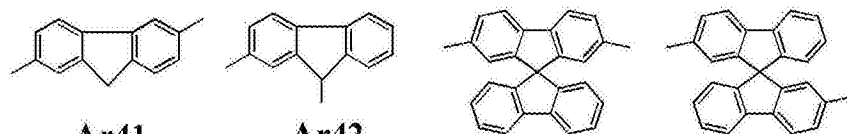


Ar36

Ar37

Ar38

Ar40



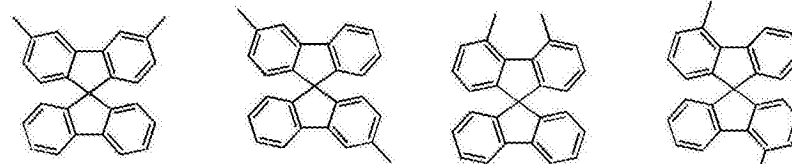
Ar41

Ar42

Ar43

Ar44

[0303]



Ar45

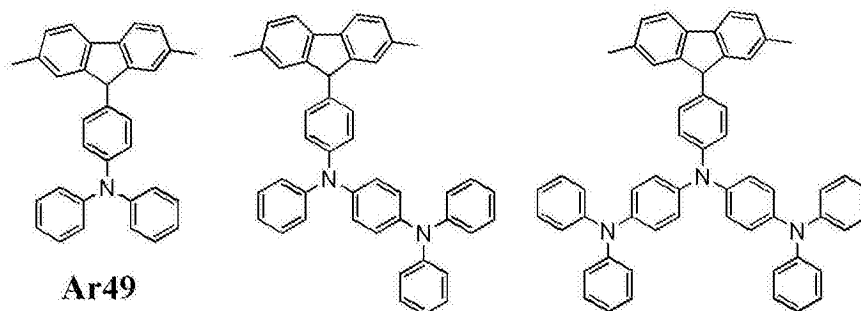
Ar46

Ar47

Ar48

[0304]

【化83】



Ar49

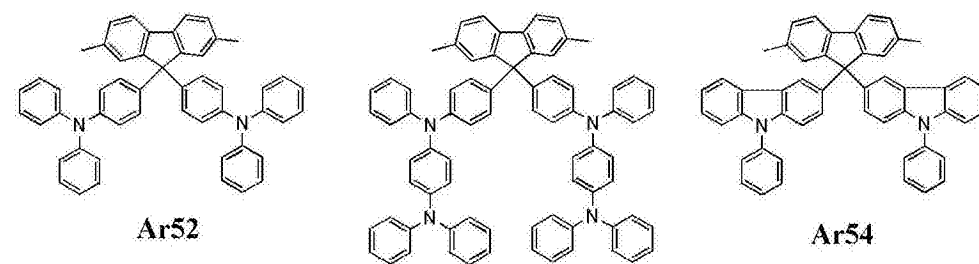
Ar50

Ar51

[0305]

[0306]

【化84】

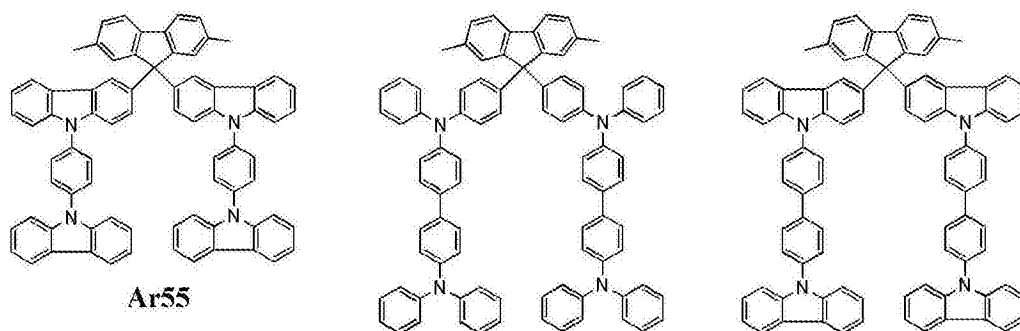


Ar52

Ar53

Ar54

[0307]

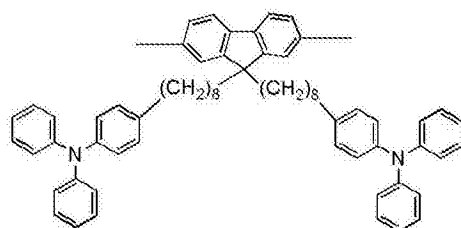


Ar55

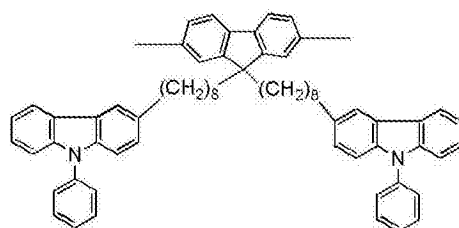
Ar56

Ar57

[0308] 【化85】

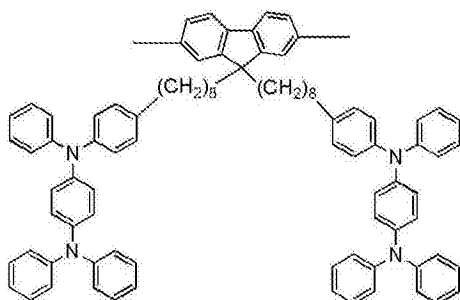


Ar58

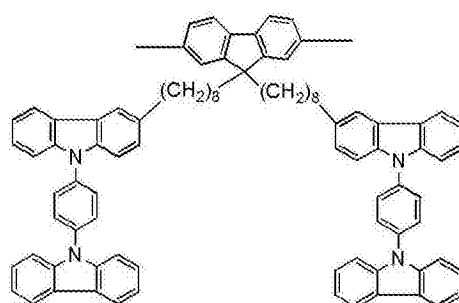


Ar59

[0309]

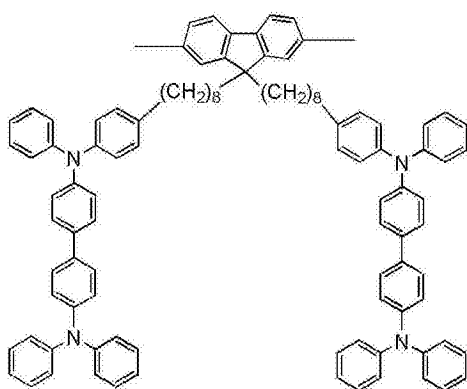


Ar60

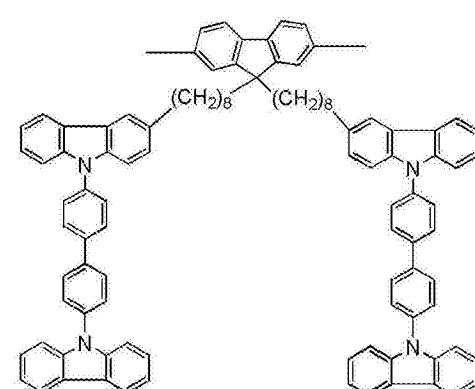


Ar61

[0310] 【化86】

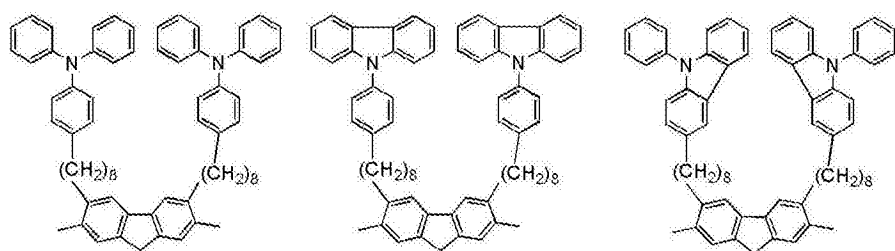


Ar62



Ar63

[0312] 【化87】

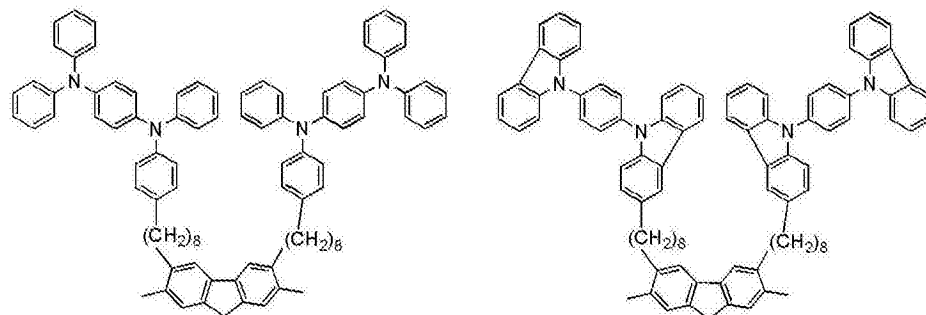


Ar64

Ar65

Ar66

[0313]

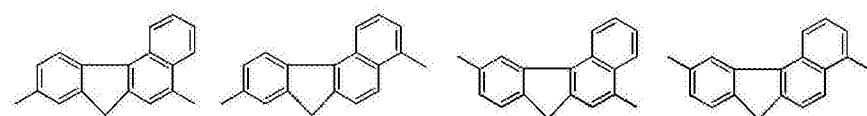


Ar67

Ar68

[0314]

【化88】



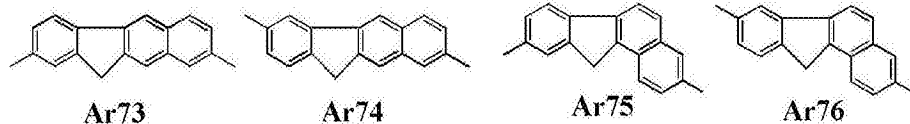
Ar69

Ar70

Ar71

Ar72

[0315]

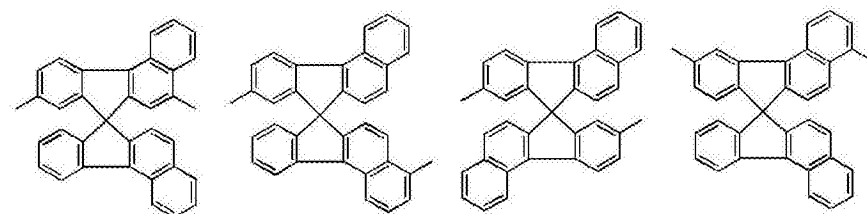


Ar73

Ar74

Ar75

Ar76



Ar77

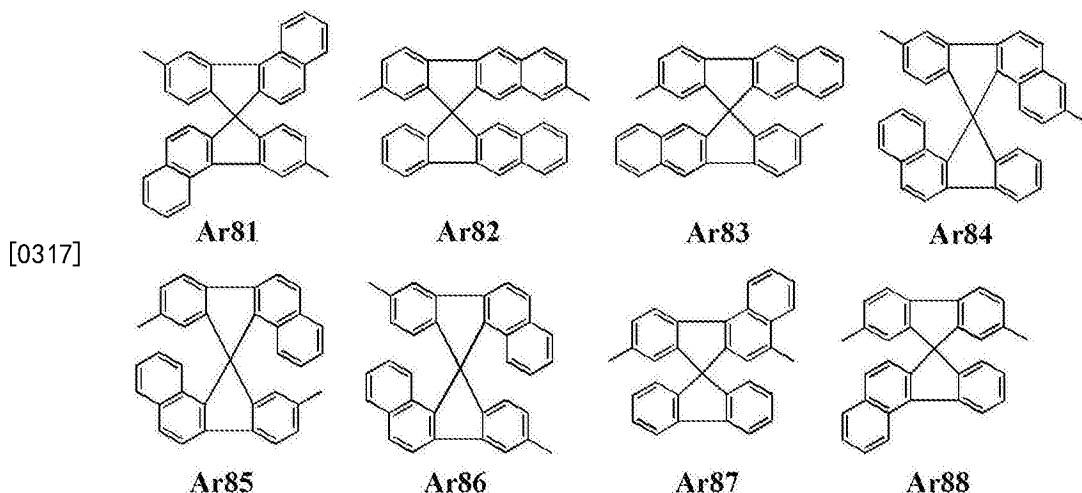
Ar78

Ar79

Ar80

[0316]

【化89】

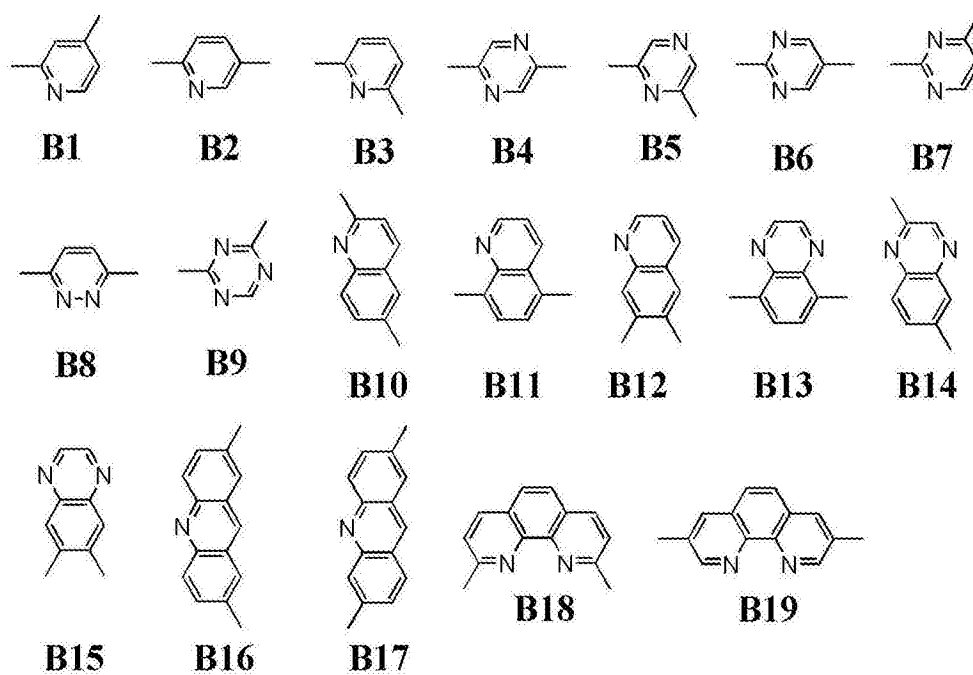


[0318] 式(8)中的2价杂环基是指,从无取代的杂环式化合物中除去两个氢原子后剩下的原子团。2价杂环基优选2价芳香族杂环基。2价芳香族杂环基是指,从无取代的芳香族杂环化合物中除去两个氢原子后剩下的原子团的意思。芳香族杂环化合物是指,噁二唑、噻二唑、噻唑、噁唑、噻吩、吡咯、磷杂茂、呋喃、吡啶、吡嗪、嘧啶、三嗪、哒嗪、喹啉、异喹啉、咪唑、二苯并磷杂茂等包含杂原子的杂环化合物,是指该杂环自身显示芳香性的化合物,以及吩噻嗪、吩噻嗪、二苯并硼杂环戊二烯(dibenzoborole)、二苯并噻咯、苯并吡喃等包含杂原子的杂环这样即使其自身不显示芳香性,在该杂环上稠合了芳香环的化合物。2价杂环基可以具有取代基,该取代基可列举如烷基、烯基、炔基、烷氧基、芳基、芳基氧基、卤素原子以及氰基。

[0319] 作为2价芳香族杂环基,可列举如亚吡啶基(式B1~B3);二氮杂亚苯基(式B4~B8);亚三嗪基(式B9);亚喹啉基(式B10~B12);亚喹喔啉基(式B13~B15);亚吡啶基(式B16、B17);亚邻二氮杂菲基(式B18、B19);在具有包含杂原子的环结构上苯稠合的结构基团(式B20~B26);亚吩噻嗪基(式B27、B28);亚吩噻嗪基(式B29、B30);含氮键合多环系二基(式B31~B35);作为杂原子,包含氧原子、硫原子、氮原子、硅原子等的5元环基团(式B36~B39);作为杂原子,包含氧原子、硫原子、氮原子、硅原子等的5元环稠合基团(式B40~B47)。B1~B47表示的2价芳香族杂环基中的氢原子可以被烷基、芳基、1价芳香族杂环基、烷氧基、芳基氧基、芳烷基、芳基烷氧基、取代氨基、取代羰基、取代羧基、氟原子或者氰基取代。

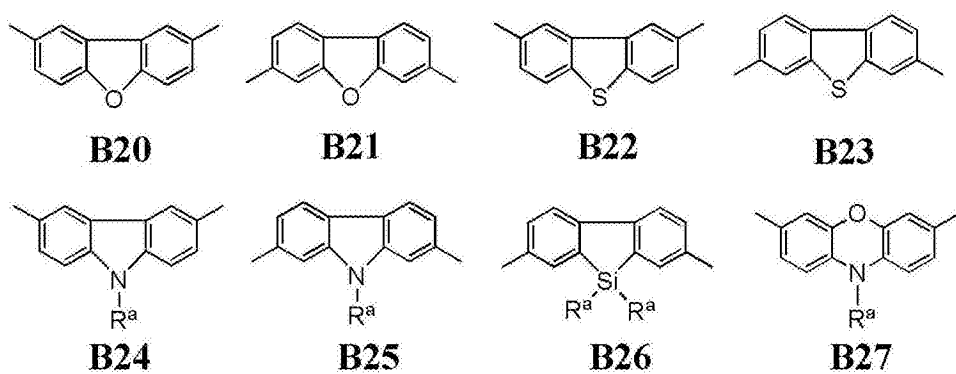
[0320] 【化90】

[0321]

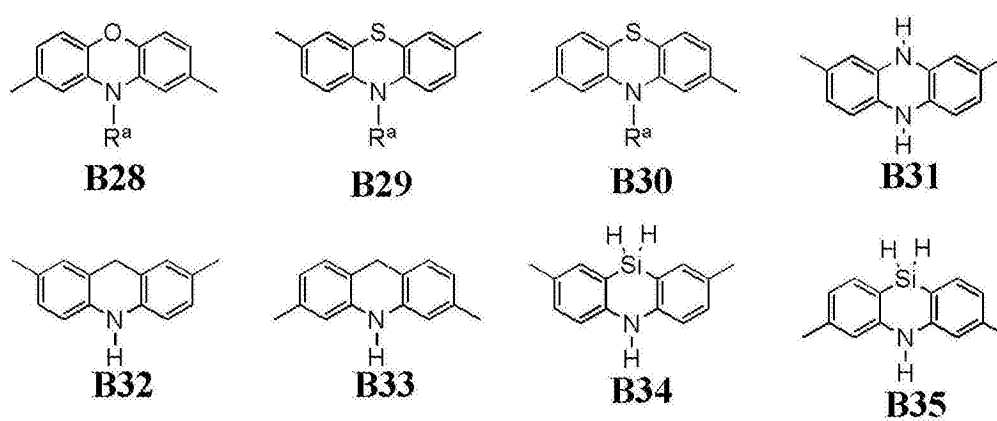


[0322]

【化91】

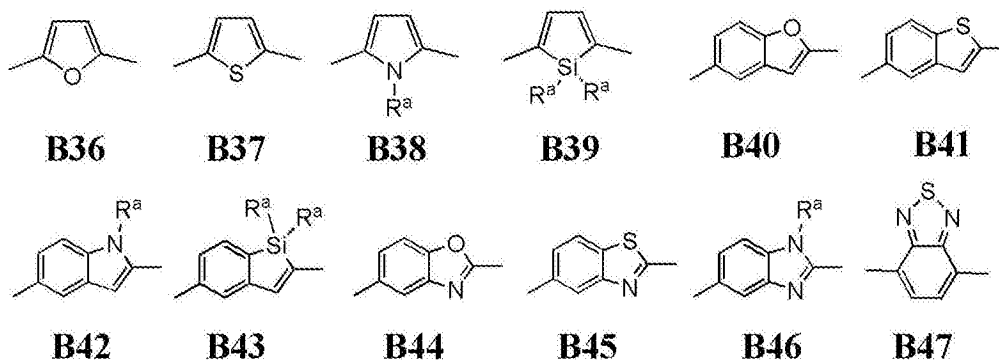


[0323]



[0324]

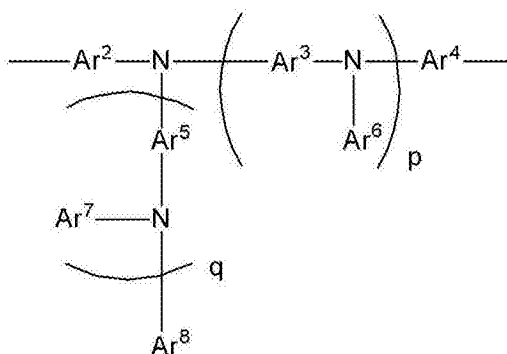
【化92】



[0325]

[0326] (式中, Ra表示前述相同的意思。)

[0327] 【化93】



[0328]

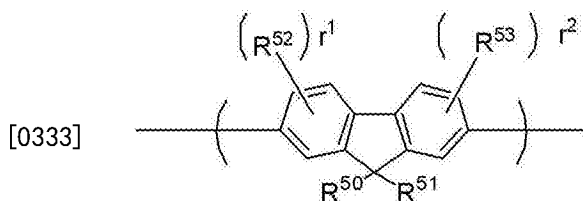
(9)

[0329] (式中, Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 以及 Ar^5 各自独立地表示可取代的亚芳基、可取代的2价芳香族杂环基、或者选自该亚芳基以及该2价芳香族杂环基构成的组的相同或不同的两个以上的基团直接键合的2价基团。 Ar^6 、 Ar^7 以及 Ar^8 各自独立地表示可取代的芳基或者可取代的1价芳香族杂环基。 p 以及 q 各自独立地表示0或者1。就 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 以及 Ar^8 表示的基团中包含的碳原子而言,可以分别与与该基团所键合的氮原子键合的 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 以及 Ar^8 表示的基团中包含的碳原子直接键合,或者隔着 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-N(R^A)-$ 、 $-C(=O)-N(R^A)-$ 或 $-C(R^A)_2-$ 键合,形成5~7元环。 R^A 表示可取代的烷基、可取代的芳基、可取代的1价芳香族杂环基或者可取代的芳烷基。)

[0330] 作为基质材料的电荷传输性高分子化合物是优选包含式(8)表示的构成单元和式(9)表示的构成单元,式(8)表示的构成单元的摩尔比率为80%以上,且上述式(9)表示的构成单元的摩尔比率不足20%的高分子化合物,特别优选式(8)表示的构成单元的摩尔比率为90%以上,且式(9)表示的构成单元的摩尔比率不足10%的高分子化合物。

[0331] 就式(8)表示的构成单元而言,从电荷注入性以及电荷传输性的观点出发,优选式(10)表示的构成单元以及式(11)表示的构成单元。

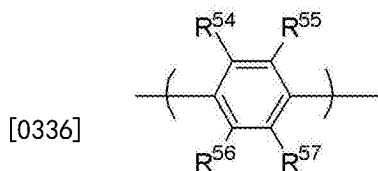
[0332] 【化94】



(10)

[0334] (式中, R^{50} 以及 R^{51} 各自独立地表示可取代的烷基、可取代的芳基、可取代的1价芳香族杂环基或者可取代的芳烷基, R^{50} 和 R^{51} 键合从而形成环状结构。 R^{52} 以及 R^{53} 各自独立地表示可取代的烷基、可取代的芳基、可取代的1价芳香族杂环基、可取代的烷氧基、可取代的芳基氧基、可取代的芳烷基、可取代的芳基烷氧基、取代氨基、取代羰基、取代羧基、氟原子或者氰基。 r^1 以及 r^2 各自独立地表示0~3的整数。 R^{52} 有多个时, 它们可以相同也可以不同。 R^{53} 有多个时, 它们可以相同也可以不同。)

[0335] 【化95】



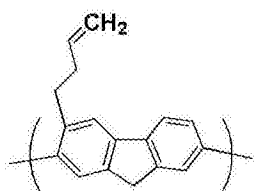
(11)

[0337] (式中, R^{54} 以及 R^{57} 各自独立地表示可取代的烷基、可取代的芳基、可取代的1价芳香族杂环基、可取代的烷氧基、可取代的芳基氧基、可取代的芳烷基、可取代的芳基烷氧基、取代氨基、取代羰基、取代羧基或者氰基。 R^{55} 以及 R^{56} 各自独立地表示氢原子、可取代的烷基、可取代的芳基、可取代的1价芳香族杂环基、可取代的烷氧基、可取代的芳基氧基、可取代的芳烷基、可取代的芳基烷氧基、取代氨基、取代羰基、取代羧基、氟原子或者氰基。)

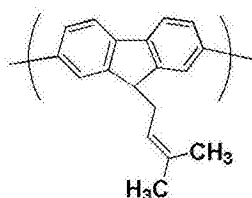
[0338] 从降低使用本发明的液状组合物制造的有机EL元件的驱动电压的观点出发, 就作为基质材料的电荷传输性的高分子化合物而言, 优选包含式(10)表示的构成单元以及/或者式(11)表示的构成单元作为式(8)表示的构成单元。

[0339] 作为式(8)表示的构成单元, 可列举如下式Ka-1~Ka-52表示的构成单元。

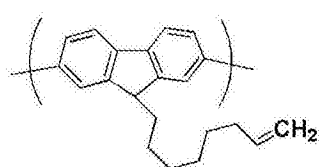
[0340] 【化96】



Ka-1

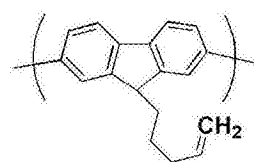


Ka-2

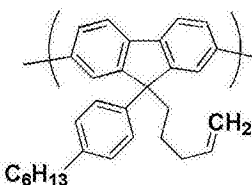


Ka-3

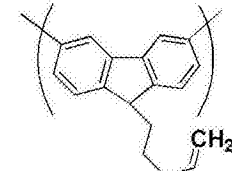
[0341]



Ka-4



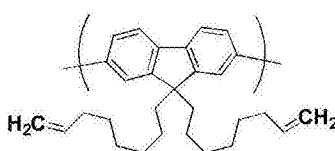
Ka-5



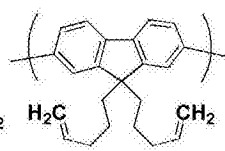
Ka-6

[0342]

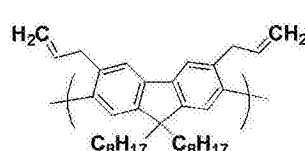
【化97】



Ka-7

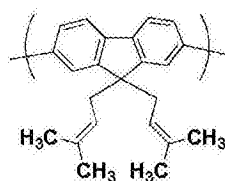


Ka-8

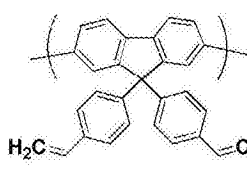


Ka-9

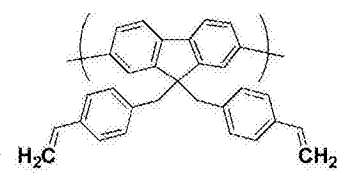
[0343]



Ka-10



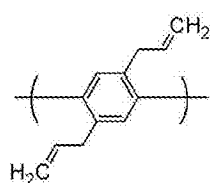
Ka-11



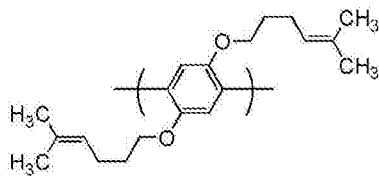
Ka-12

[0344]

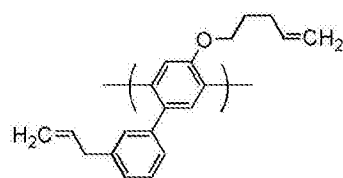
【化98】



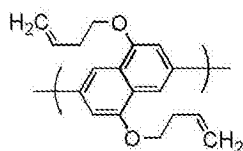
Ka-13



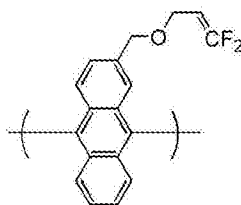
Ka-14



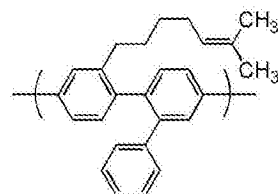
Ka-15



Ka-16

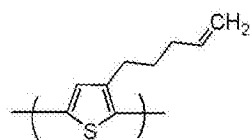


Ka-17

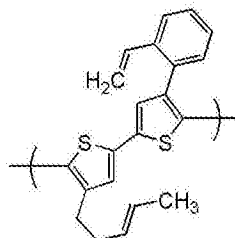


Ka-18

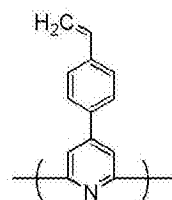
[0345]



Ka-19



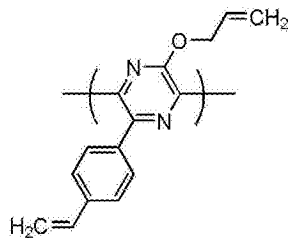
Ka-20



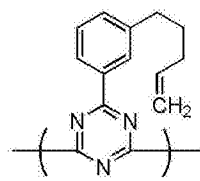
Ka-21

[0346]

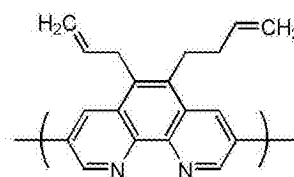
【化99】



Ka-22



Ka-23

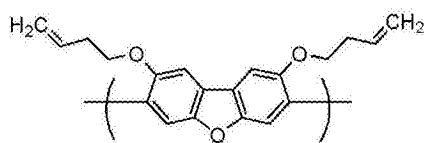


Ka-24

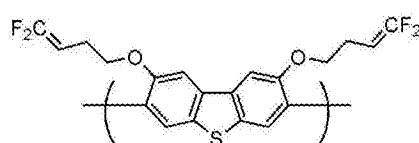
[0347]

[0348]

【化100】

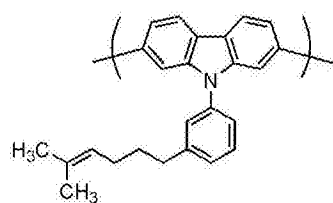


Ka-25



Ka-26

[0349]

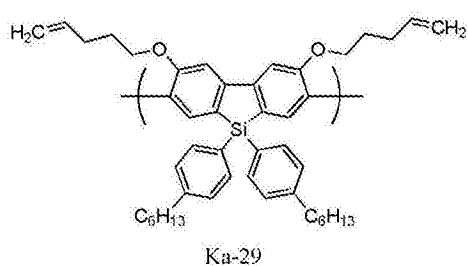
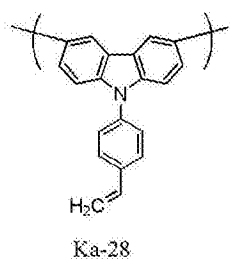


Ka-27

[0350]

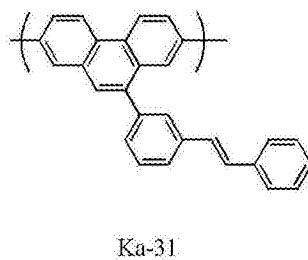
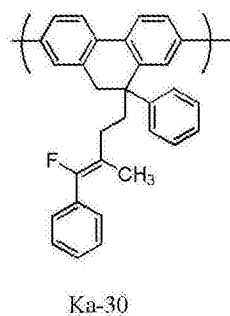
【化101】

[0351]

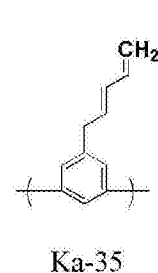
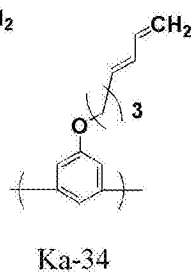
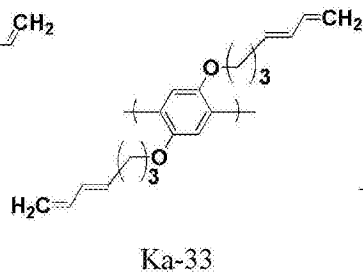
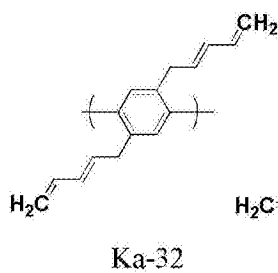


[0352] 【化102】

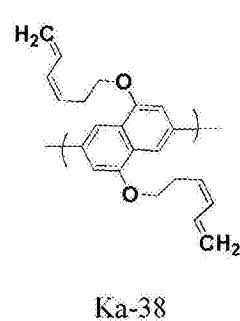
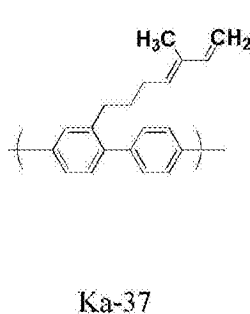
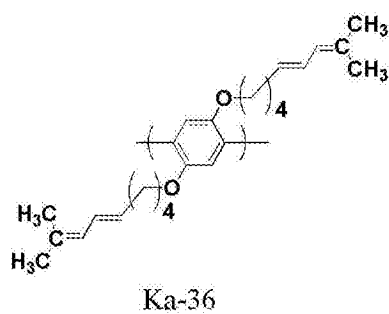
[0353]



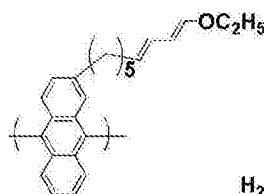
[0354] 【化103】



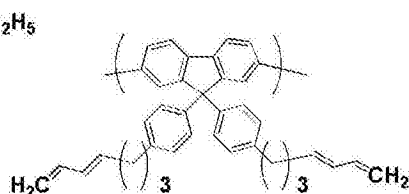
[0355]



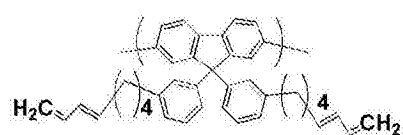
[0356] 【化104】



Ka-39

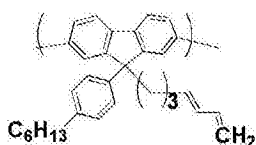


Ka-40

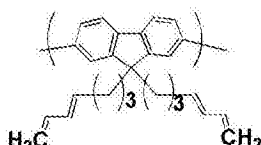


Ka-41

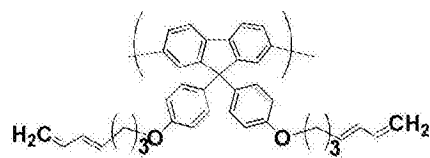
[0357]



Ka-42

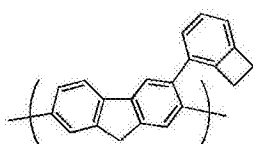


Ka-43

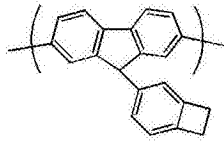


Ka-44

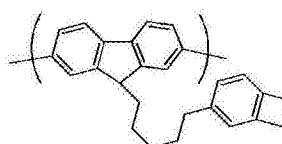
[0358] 【化105】



Ka-45

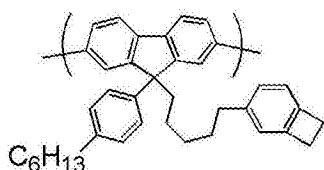


Ka-46

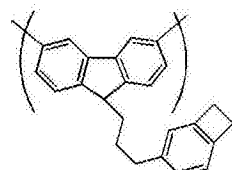


Ka-47

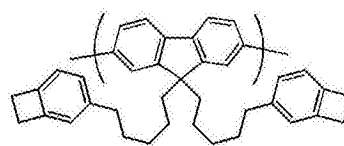
[0359]



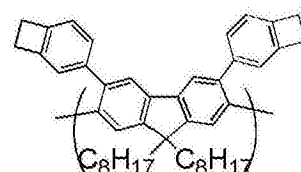
Ka-48



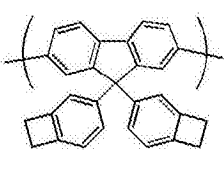
Ka-49



Ka-50



Ka-51



Ka-52

[0360] 式(9)中、 Ar^6 、 Ar^7 以及 Ar^8 表示的芳基的碳原子数优选6~48,更优选6~20。该碳原子数中不包含取代基的碳原子数。作为 Ar^6 、 Ar^7 以及 Ar^8 表示的芳基,可例举苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基、1-茚基、2-茚基、4-茚基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基、2-芴基、3-芴基、9-芴基、2-花基、3-花基以及4-联苯基。上述芳基可以具有取代基。

[0361] 作为 Ar^6 、 Ar^7 以及 Ar^8 表示的可取代的芳基,优选取代或者未取代的苯基以及取代或者未取代的4-联苯基。作为这些苯基以及4-联苯基所具有的取代基,优选烷基、1价芳香族杂环基、烷氧基以及芳基氧基,更优选烷基。

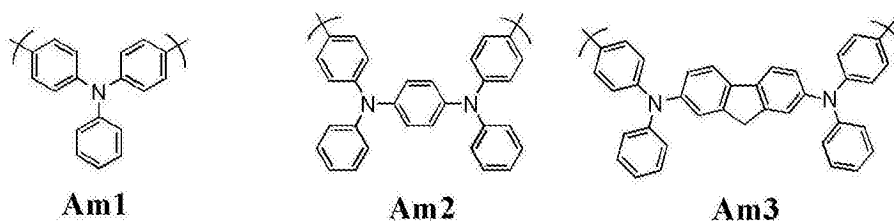
[0362] 式(9)中、 Ar^6 、 Ar^7 以及 Ar^8 表示的1价芳香族杂环基的碳原子数通常为3~60,优选3~20。该碳原子数中不包含取代基的碳原子数。作为 Ar^6 、 Ar^7 以及 Ar^8 表示的1价芳香族杂环

基,可例举2-噁二唑基、2-噻二唑基、2-噻唑基、2-噁唑基、2-噻吩基、2-吡咯基、2-呋喃基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、2-吡嗪基、2-嘧啶基、2-三嗪基、3-哒嗪、3-呋唑基、2-吩噻嗪基、3-吩噻嗪基、2-吩噻嗪基以及3-吩噻嗪基,优选2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、2-吡嗪基、2-嘧啶基、2-三嗪基以及3-哒嗪。 Ar^6 、 Ar^7 以及 Ar^8 表示的1价芳香族杂环基可以具有取代基。作为该取代基,优选烷基、芳基以及1价芳香族杂环基。

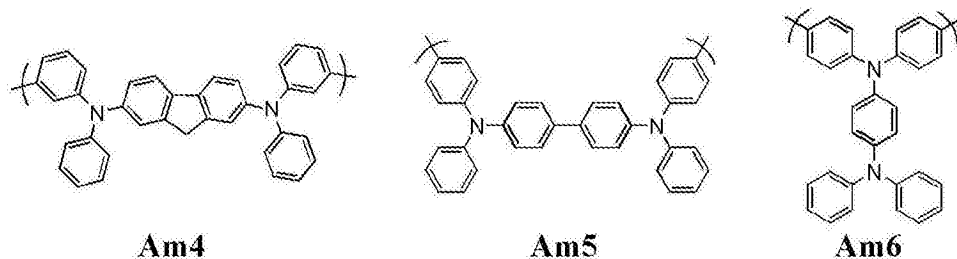
[0363] 式(9)中,p以及q各自独立地表示0或者1。优选p以及q的至少一个为1。

[0364] 作为式(9)表示的构成单元,可列举如以下的式Am1~Am6以及Kb-1~Kb-7表示的构成单元。从使用本发明的液状组合物制造的有机EL元件的空穴传输性以及发光特性的观点出发,优选式Am2~Am5表示的构成单元。另外,这些构成单元可以具有取代基。

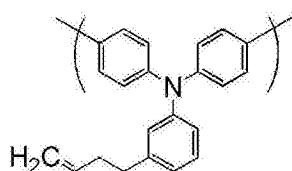
[0365] 【化106】



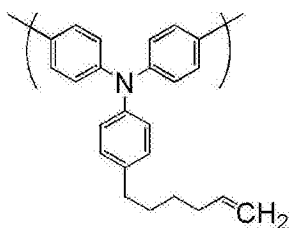
[0366]



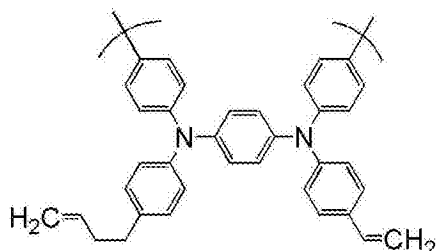
[0367] 【化107】



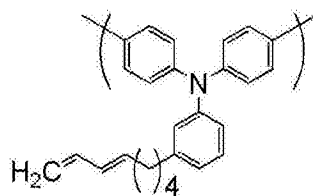
Kb-1



Kb-2

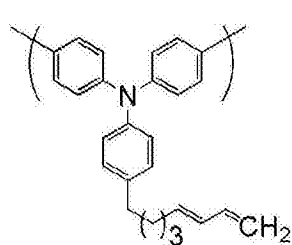


Kb-3

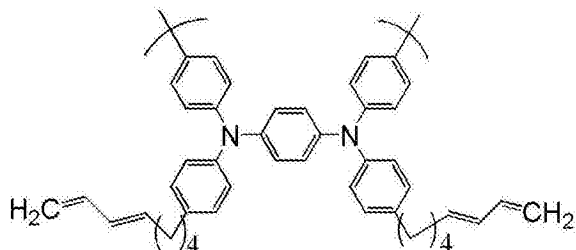


Kb-4

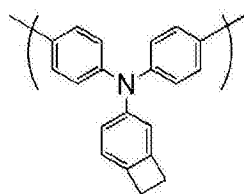
[0368]



Kb-5



Kb-6



Kb-7

[0369] 可以使上述电荷传输性高分子化合物在有机EL元件中交联而使用。

[0370] 上述电荷传输性高分子化合物的聚苯乙烯换算的重均分子量通常为 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$, 优选 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$ 。上述电荷传输性高分子化合物的聚苯乙烯换算的数均分子量通常为 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$, 优选 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ 。

[0371] 作为上述电荷传输性高分子化合物, 可列举以下的化合物EP-1~EP-4。

[0372] 【表1】

[0373]

化合物	构成单元与其摩尔比率				
	式Ar1~ Ar35	式Ar36~ Ar88	式B1~ B47	式Am1~ Am6	其他
	v	w	x	y	z
EP-1	0.001~ 0.999	0.001~ 0.999	0	0	0~0.3
EP-2	0.001~ 0.998	0.001~ 0.998	0.001~ 0.998	0	0~0.3
EP-3	0.001~ 0.998	0.001~ 0.998	0	0.001~ 0.998	0~0.3
EP-4	0.001~ 0.997	0.001~ 0.997	0.001~ 0.997	0.001~ 0.997	0~0.3

[0374] 表1中,v、w、x、y以及z为表示摩尔比率的数。这些中,上述式(8)表示的构成单元的摩尔比率为v、w以及x的合计值,上述式(9)表示的构成单元的摩尔比率为y,其他的构成单元的摩尔比率为z。此外,v、w、x、y以及z满足 $v+w+x+y+z=1$,且 $1 \geq v+w+x+y \geq 0.7$ 。

[0375] 此处,上述式Ar1~Ar35、式Ar36~Ar88、式B1~B47以及式Am1~Am6具有与上述式相同的意思。此外,“其他”表示上述式Ar1~Ar35、式Ar36~Ar88、式B1~B47以及式Am1~Am6表示的构成单元以外的构成单元(以下称为其他的构成单元)。

[0376] 本发明的液状组合物中包含的电荷传输性高分子化合物可以是一种单独也可以是两种以上。包含两种以上的电荷传输性高分子化合物时,表1中,将该两种以上的电荷传输性高分子化合物具有的式Ar1~Ar35表示的构成单元的摩尔比率的算术平均值,即各自的电荷传输性高分子化合物的摩尔比率乘以各自的电荷传输性高分子化合物的重量组成比得到的值的合计值视为v,将该两种以上的电荷传输性高分子化合物具有的式Ar36~Ar67表示的构成单元的摩尔比率的算术平均值视为w,将该两种以上的电荷传输性高分子化合物具有的式B1~B42表示的构成单元的摩尔比率的算术平均值视作x,将该两种以上的电荷传输性高分子化合物具有的式Am1~Am6表示的构成单元的摩尔比率的算术平均值视作y,将该两种以上的电荷传输性高分子化合物具有的其他的构成单元的摩尔比率的算术平均值视作z,v、w、x、y以及z优选为化合物EP-1~EP-4具有的v、w、x、y以及z的范围。

[0377] 使用本发明的液状组合物制造的有机EL元件中,发光层可以包含磷光发光材料以及第二发光层用材料,和除此之外的成分。

[0378] <溶剂>

[0379] 就本发明的液状组合物包含的25℃以及1个大气压下为液体的溶剂而言,只要是能将上述磷光发光材料等溶解,与磷光发光材料等不反应的溶剂就没有特别的限定,可列举芳香族烃、芳香族醚、脂肪族烃、脂肪族醚、醇、酮、酰胺、酯、碳酸酯等。

[0380] 作为芳香族烃,1分子中的碳原子数为8~20,优选8~14的范围,优选具有1~3个取代基的苯。作为取代基,优选碳原子数1~14的烷基、可以被甲基取代的环戊基、可以被甲基取代的环己基、可以被甲基取代的环庚基。烷基之间可以键合从而形成环。这样的化合物的沸点在优选的范围内,磷光发光材料的溶解性较好,25℃以及1个大气压下为固体的有机化合物对于包含以式(8)表示的结构作为至少一个构成单元的高分子化合物的溶解性良

好。

[0381] 作为优选的芳香族烃的具体例子,可列举甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙基苯、1,2,3-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯、1,3,5-三甲基苯、1,2,3,4-四甲基苯、1,2,3,5-四甲基苯、1,2,4,5-四甲基苯、正丙基苯、异丙基苯、正丁基苯、叔丁基苯、正戊基苯、环戊基苯、2-甲基环戊基苯、3-甲基环戊基苯、正己基苯、环己基苯、2-甲基环己基苯、3-甲基环己基苯、4-甲基环己基苯、正庚基苯、环庚基苯、2-甲基环庚基苯、3-甲基环庚基苯、4-甲基环庚基苯、正辛基苯、壬基苯、癸基苯、十一烷基苯、十二烷基苯、十三烷基苯、十四烷基苯、四氢化萘等,芳香族烃中优选甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙基苯、1,2,4-三甲基苯、1,3,5-三甲基苯、四甲基苯、正丙基苯、异丙基苯、正丁基苯、正戊基苯、环戊基苯、正己基苯、环己基苯、正庚基苯、正辛基苯、壬基苯、癸基苯、十一烷基苯、十二烷基苯、四氢化萘等芳香族碳环以及包含与芳香族碳环直接键合的碳原子、且该碳原子上键合了氢原子的化合物。

[0382] 作为芳香族醚,优选:1分子中的碳原子数为7~18,优选7~12的范围的可以被碳原子数4以下的烷基取代的苯基和碳原子数4以下的烷基通过醚键键合得到的醚;1分子中的碳原子数为11~18的范围,可以被碳原子数4以下的烷基取代的萘基和碳原子数4以下的烷基通过醚键键合得到的醚;1分子中的碳原子数为11~18的范围,可以被碳原子数4以下的烷基取代的苯基之间通过醚键键合得到的醚(此处,通过醚键键合的两个苯基可以是相同的苯基,也可以是不同的苯基)。这样的化合物的沸点在优选的范围,磷光发光材料的溶解性优异。作为优选的芳香族醚的具体例子,可列举苯甲醚、乙氧基苯、1-丙氧基苯、2-丙氧基苯、1-丁氧基苯、2-丁氧基苯、(2-甲基)丙氧基苯、叔丁氧基苯、2-甲氧基甲苯、3-甲氧基甲苯、4-甲氧基甲苯、2-乙氧基甲苯、3-乙氧基甲苯、4-乙氧基甲苯、1-甲氧基萘、1-乙氧基萘、3-苯氧基甲苯、4-苯氧基甲苯,作为特别优选的芳香族醚的具体例子,可列举苯甲醚、乙氧基苯、2-丙氧基苯、叔丁氧基苯、2-甲氧基甲苯、3-甲氧基甲苯、4-甲氧基甲苯、1-甲氧基萘、1-乙氧基萘、3-苯氧基甲苯、4-苯氧基甲苯。

[0383] 作为脂肪族烃,优选1分子中的碳原子数为5~20的范围。其中特别优选直链、支链、环状饱和烃,可列举己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、甲基环己烷、双环己烷。

[0384] 作为脂肪族醚,优选1分子中的碳原子数为5~12、氧原子数为1~4的范围的醚,特别优选直链、支链、环状饱和脂肪族醚,可列举如二异丙基醚、甲基叔丁基醚、二正丁基醚、四氢呋喃、二恶烷、乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、二乙二醇二甲基醚、三乙二醇二甲基醚。

[0385] 作为醇,优选1分子中的碳原子数为2~15的范围。可列举如乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、环戊醇、己醇、环己醇、庚醇、辛醇、苄基醇、苯基乙醇、乙二醇、丙二醇(propylene glycol)、二乙二醇单甲基醚、丙二醇(propanediol)、甘油等。

[0386] 作为酮,优选1分子中的碳原子数为3~12的酮,特别优选不具有烯烃或者炔烃部位的酮,可列举如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、二异丁基酮、环己酮、甲基环己酮、1-己酮、2-己酮、1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、苯基丙酮、乙酰丙酮、丙酮基丙酮、苯乙酮、甲基萘基酮、异佛尔酮。

[0387] 作为酰胺,作为优选的物质,可列举1-甲基-2-吡咯烷酮、1-乙基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。

[0388] 作为酯,优选1分子中的碳原子数为4~12的酯,可列举如乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、二乙二醇单丁基醚乙酸酯、二乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、甲酸丙酯、乳酸丙酯、苯基乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、 β -丙内酯、 γ -丁内酯、 δ -戊内酯。

[0389] 作为碳酸酯,优选碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸亚乙酯、碳酸丙烯酯。

[0390] 溶剂可以单独使用上述的溶剂,也可以混合使用2种以上的溶剂。作为单独溶剂,使用1个大气压下的沸点为60~300℃,优选80~280℃的溶剂。Ruo溶剂的1个大气压下的沸点不足60℃,则在保管过程中易于变干燥,若超过300℃则易于残留在发光层中。作为溶剂,优选芳香族烃、芳香族醚以及芳香族烃和芳香族醚的混合溶剂。

[0391] 进一步,通过将上述的溶剂按照至少10重量%以上的比例作为混合溶剂的第1溶剂使用,作为混合溶剂在25℃、1个大气压下为液体的话,25℃、1个大气压下为固体的溶剂也能以混合溶剂的形态使用。

[0392] 作为优选的具体例子列举的上述的芳香族烃、芳香族醚、脂肪族烃、脂肪族醚易于通过自由基链反应与氧气反应生成过氧化物、氧化产物。因此,在液状组合物含有这些芳香族烃、芳香族醚、脂肪族烃、脂肪族醚时,添加添加剂(A)防止自由基链反应,或者将过氧化物分解从而防止过氧化物、氧化产物的产生或者蓄积对于提高保管稳定性特别有效。

[0393] 优选在制造液状组合物之前,对上述的溶剂实施纯化处理。通过纯化处理除去溶剂中包含的氧化物,可以除去溶剂制造工序中添加的、或者未预期而混入的有机EL元件中不希望的抗氧化剂、光稳定剂、及其他添加剂。作为纯化方法,优选利用蒸馏的纯化、使用了硅胶、氧化铝、离子交换树脂、活性炭等的色谱柱进行的纯化或者吸附处理。纯化后的溶剂优选保管于不包含添加剂的树脂容器、氟系树脂容器、玻璃容器或者金属容器等中。为了防止纯化的溶剂的保管时的氧化劣化,溶剂保管容器的气相部分可以用惰性气体置换,可以保持在20℃以下的温度下而保管。此外,纯化处理刚结束后可以添加添加剂(A),此时,添加剂(A)的添加量相对于溶剂的重量优选0.1~10000ppm。溶剂的保管中,氮置换、低温保管以及添加剂(A)的添加各自可以单独实施,也可以组合实施。

[0394] <液状组合物的制造方法>

[0395] 就本发明的液状组合物而言,通过使磷光发光材料、添加剂(A)、根据需要的第二发光层用材料溶解于溶剂中来制造液状组合物。溶解工序中的溶剂、磷光发光材料、添加剂(A)、第二发光层用材料的添加顺序没有特别的限定。对于添加剂(A),将液状组合物填充到保管容器时可以存在于液状组合物中,本发明的液状组合物的制造中使用的溶剂中可以添加添加剂(A),磷光发光材料中也可以添加添加剂(A),第二发光层用材料中也可以添加添加剂(A),使磷光发光材料、第二发光层用材料溶解于溶剂时可以添加添加剂(A)。进一步,也可以后添加使添加剂(A)溶解于溶剂后的溶液。不论添加剂(A)的添加方法,本发明的液状组合物中的添加剂(A)的浓度相对于液状组合物的重量通常为0.1~10000ppm,优选1ppm~1000ppm。添加剂(A)也可以1种单独使用,也可以2种以上并用。若添加剂(A)的含量为0.1ppm以上,则从保管稳定性的观点出发而优选,若为10000ppm以下,则从发光元件的发光寿命的观点出发而优选。

[0396] 可以在大气下实施磷光发光材料等向溶剂中溶解,在优选按体积分数计氧气浓度

为5%以下的惰性气体气氛下溶解,进一步优选在氧气浓度0.5%以下的惰性气体气氛下溶解。可以使用搅拌叶片、搅拌子、振动器、匀浆机、超声波发生器等而促进磷光发光材料等的在溶剂中的溶解,优选使搅拌叶片搅拌的同时使磷光发光材料等溶解于溶剂中。溶解温度通常为-20℃至溶剂的沸点,优选0℃~80℃,更优选20~60℃。溶解时间通常为5分钟~1周,优选30分钟~3天。

[0397] 确认磷光发光材料等在溶剂中的溶解后,根据需要,为了除去可能个导致使用本发明的液状组合物制造的有机EL元件的特性不良的颗粒而进行过滤,并将液状组合物填充于保管容器。作为过滤,可列举自然过滤、减压过滤以及加压过滤,优选加压过滤。作为滤材,可列举滤纸、滤布、烧结金属过滤器以及薄膜过滤器,优选薄膜过滤器,更优选PTFE(聚四氟乙烯)制的薄膜过滤器。作为使用薄膜过滤器时的过滤机,可以使用平板膜过滤器、胶囊过滤器、滤芯过滤器中的任意一种。作为滤材的孔径,使用孔径2μm以下的滤材,优选使用孔径0.5μm以下的滤材,更优选使用孔径0.2μm以下的滤材。

[0398] <液状组合物的保管方法>

[0399] 本发明的液状组合物的保管容器优选使用对于本发明的液状组合物稳定,没有使用添加剂(A)以外的添加剂的保管容器。作为保管容器,可列举如褐色玻璃瓶、氟树脂涂布的瓶、具有氟树脂内袋的容器以及不锈钢容器。保管容器优选不能透过400nm以下波长的光的容器。

[0400] 将本发明的液状组合物填充入保管容器时,保管容器内的空气可以用氮气、氩气等惰性气体置换来保管。保管温度通常为-10℃~50℃,优选-5℃~30℃。

[0401] 本发明的液状组合物进一步可以含有用于调节粘度的高分子量的化合物。作为高分子量的化合物,只要是不阻碍发光、电荷传输的化合物即可,通常是可溶于作为本发明的液状组合物的构成要素之一的溶剂的化合物。作为高分子量的化合物,可列举如高分子量的聚苯乙烯、高分子量的聚甲基丙烯酸甲酯。上述高分子量的化合物的聚苯乙烯换算的重均分子量优选50万以上,更优选100万以上。

[0402] <有机电致发光元件>

[0403] 接着,对本发明的有机电致发光元件进行说明。图1是示意性地显示本发明的有机电致发光元件的结构的一个实施方式的截面图。该有机电致发光元件1在基板2上具有第1电极3、第2电极7以及设置于该第1的电极和该第2电极之间的发光层6。以下以图1所示的有机电致发光元件1作为例子,对发光层6的形成工序进行说明,在后面叙述关于有机电致发光元件1的其他的构成要素的详细情况。

[0404] <发光层6的形成工序>

[0405] 发光层6的形成工序通常具有在第1电极3上涂布本发明的液状组合物的涂布工序以及对将液状组合物涂布于第1电极3上形成的有机膜加热的加热工序。

[0406] <用于形成发光层6的涂布工序>

[0407] 作为将本发明的液状组合物涂布于第1电极3上的涂布法,可列举如旋涂法、流延法、微凹版涂布法、凹版涂布法、棒式涂布法、辊式涂布法、线棒式涂布法、浸渍涂布法、喷涂法、丝网印刷法、柔版印刷法、胶版印刷法、凹版印刷法以及喷墨印刷法。

[0408] 本发明的液状组合物向第1电极3上的涂布通常在大气压下实施。

[0409] 本发明的液状组合物向第1电极3上的涂布优选在气氛中的惰性气体的浓度为

气氛中包含的惰性气体的浓度以上的气氛下实施。作为惰性气体,可列举如氦气、氩气、氮气以及这些气体的混合气体,从有机电致发光元件制造容易性的观点出发,优选氮气。

[0410] 就本发明的液状组合物向第1电极3上的涂布而言,从有机电致发光元件的寿命特性的观点出发,优选在氧气浓度以体积比计为1000ppm以下以及/或者水分浓度以体积比计为1000ppm以下的气氛下实施,更优选在氧气浓度以体积比计为10ppm以下以及/或者水分浓度以体积比计在10ppm以下的气氛下实施。此外,优选在氧气分压为100Pa以下以及/或者水分分压为100Pa以下的气氛下实施,更优选在氧气分压为1Pa以下以及/或者水分分压为1Pa以下的气氛下实施。

[0411] <用于形成发光层6的加热工序>

[0412] 用于形成发光层6的加热工序优选在将气氛中的氧气浓度以及水分浓度以体积比计分别保持为1000ppm以下的状态下对有机膜加热。此外,优选在气氛中的氧气分压以及水分分压分别保持为100Pa以下的状态下对有机膜加热。上述有机膜的加热通常接着涂布工序进行。通过该加热,除去有机膜中包含的溶剂,形成发光层6。就加热而言,从有机电致发光元件的发光特性以及寿命特性的观点出发,通常在30℃~250℃的范围内的温度下进行,优选80℃~200℃,进一步优选100℃~180℃。加热时间根据发光层6中包含的有机化合物的成分适当选择,例如通常为5分钟~2小时左右。

[0413] 就用于形成发光层6的加热工序而言,从有机电致发光元件的长寿命化的观点出发,优选在含有惰性气体的气氛下进行。作为惰性气体,可列举如氦气、氩气、氮气以及这些气体的混合气体,从有机电致发光元件制造的容易性方面考虑优选氮气。惰性气体被导入容纳有机电致发光元件前体的容纳装置内。气氛中的惰性气体的浓度以体积比计通常为99%以上,优选99.5%以上。

[0414] 此外,就用于形成发光层6的加热工序而言,从有机电致发光元件的发光特性以及寿命特性的观点出发,优选在气氛中的氧气浓度以及水分浓度以体积比计分别保持在600ppm以下的状态下进行,更优选在氧气浓度以及水分浓度以体积比计分别为300ppm以下,进一步优选氧气浓度以及水分浓度以体积比计分别为100ppm以下,特别优选氧气浓度以及水分浓度以体积比计分别为10ppm以下。此外,优选在气氛中的氧分压以及水分分压分别保持在60Pa以下的状态下进行,更优选氧气分压以及水分分压分别为30Pa以下,进一步优选氧气分压以及水分分压分别在10Pa以下,特别优选氧气分压以及水分分压分别在1Pa以下。

[0415] 此外,就用于形成发光层6的加热工序而言,从有机电致发光元件的长寿命化的观点出发,优选在100Pa以下的气氛下进行,更优选在10Pa以下的气氛下进行。用于形成发光层6的加热工序优选在导入了惰性气体同时减压了的容纳装置内进行。若在减压了的气氛下进行加热,则与大气压下的加热相比,更能除去发光层6中包含的溶剂。

[0416] 用于形成发光层6的加热工序可以使用不同的加热条件,分为2阶段以上实施。

[0417] 形成发光层6后,通过在发光层6上形成第2电极7,制造有机电致发光元件1。

[0418] 本发明的一个优选的实施方式中,有机电致发光元件1中的第1电极3为阳极,第2电极7为阴极。

[0419] 图2是示意性地显示本发明的有机电致发光元件的结构的其他的方式的截面图。该有机电致发光元件1'在基板2上具有第1电极3、第2电极7、设置于该第1电极3以及该第2

电极7之间的第1有机层4、第2有机层5以及第3有机层6'。

[0420] 本发明的一个优选实施方式中,有机电致发光元件1'中的第1电极3为阳极,第2电极7为阴极。此时,有机层的构成为,与阴极邻接的第3有机层6'为发光层。而且,位于第3有机层和第1电极之间的第1有机层4是空穴注入层,第2有机层5是空穴传输层。

[0421] 以下以图2所示的有机电致发光元件作为例子,对于上述第1~第3的有机层的形成工序进行说明,在后面叙述对于有机电致发光元件的其他的构成要素的详细情况。

[0422] 第1有机层通过在第1电极表面上涂布用于形成第1有机层的液状组合物而形成。第2有机层通过在第1有机层的表面上涂布用于形成第2有机层的液状组合物而形成。第3有机层通过在第2有机层的表面上涂布用于形成第3有机层的液状组合物而形成。

[0423] 第3有机层6'为发光层时,第3有机层6'的形成工序与前述的有机电致发光元件1中的发光层6的形成工序相同。

[0424] 第3有机层6'为发光层时,第2有机层5邻接于发光层,作为传输电荷的层(电荷传输层)发挥功能。

[0425] 以下,以第2有机层5作为空穴传输层发挥功能的情况作为例子,对于第2有机层的形成方法进行说明。此时,第1有机层4作为空穴注入层发挥功能。

[0426] 首先,在基板2上形成第1电极3以及第1有机层4。之后,在第1有机层4上,涂布用于形成第2有机层的液状组合物形成有机膜(以下称为空穴传输层5用有机膜),如果需要,对该有机膜加热而形成第2有机层(空穴传输层)5。

[0427] 从容易制造有机电致发光元件的角度考虑,空穴传输层5用有机膜的形成优选在大气压下、含有惰性气体的气氛下形成。作为惰性气体,可列举如氦气、氩气、氮气以及这些气体的混合气体,从有机电致发光元件制造的容易性的角度考虑,优选氮气。

[0428] 空穴传输层5用有机膜可以在大气气氛下形成,也可以在气氛中的惰性气体的浓度以体积比计通常在99%以上的气氛下形成。从元件寿命的长寿命化的观点出发,优选在惰性气体的浓度为99.5%以上的气氛下形成。

[0429] 从有机电致发光元件的发光特性以及寿命特性的观点出发,空穴传输层5用有机膜优选在氧气浓度以体积比计为1000ppm以下以及/或者水分浓度以体积比计1000ppm以下的气氛下形成,进一步优选在氧气浓度以体积比计为10ppm以下以及/或者水分浓度以体积比计为10ppm以下的气氛下形成。此外,优选在氧气分压为100Pa以下以及/或者水分分压为100Pa以下的气氛下形成,进一步优选在氧气分压为1Pa以下以及/或者水分分压为1Pa以下的气氛下形成。

[0430] 形成空穴传输层5用有机膜后,优选在气氛中的氧气浓度以及水分浓度以体积比计分别保持在1000ppm以下的状态下对空穴传输层5用有机膜加热。此外,优选在气氛中的氧气分压以及水分分压分别保持在100Pa以下的状态下对空穴传输层5用有机膜加热。

[0431] 通过该加热,可以除去空穴传输层5用有机膜包含的溶剂。

[0432] 从有机电致发光元件的发光特性以及寿命特性的观点出发,加热优选在30℃~250℃的范围内的温度下进行。加热时间根据空穴传输层5中包含的有机化合物的成分的不同而适当选择,通常为5分钟~2小时左右。

[0433] 从有机电致发光元件的长寿命化的观点出发,空穴传输层5用有机膜的加热优选在含有惰性气体的气氛下进行。作为惰性气体,可列举如氦气、氩气、氮气以及这些气体的

混合气体、从有机电致发光元件制造的容易性的角度考虑优选氮气。惰性气体被导入收纳元件前体的收纳装置内。气氛中的惰性气体的浓度以体积比计通常在99%以上,优选99.5%以上。

[0434] 此外,从有机电致发光元件的长寿命化的观点出发,空穴传输层5用有机膜的加热优选在100Pa以下的气氛下进行,更优选在10Pa以下的气氛下进行。空穴传输层5的加热优选在导入惰性气体的同时减压的收纳装置内进行。

[0435] 此外,从有机电致发光元件的发光特性以及寿命特性的观点出发,空穴传输层5用有机膜的形成以及该空穴传输层的加热优选在气氛中的氧气浓度以及水分浓度以体积比计分别保持在600ppm以下的状态下进行,更优选氧气浓度以及水分浓度以体积比计分别在300ppm以下,进一步优选氧气浓度以及水分浓度以体积比计分别在100ppm以下,特别优选氧气浓度以及水分浓度以体积比计分别在10ppm以下。此外,优选气氛中的氧气分压以及水分分压分别在60Pa以下,更优选氧气分压以及水分分压分别在30Pa以下,进一步优选氧气分压以及水分分压分别在10Pa以下,特别优选氧气分压以及水分分压分别在1Pa以下。

[0436] 形成空穴传输层5后,在空穴传输层5上,通过上述的方法,形成作为发光层的第3有机层6',进一步通过在其上面形成第2阴极7,而制造有机电致发光元件1'。

[0437] 以下,进一步详细地说明有机电致发光元件的元件构成以及各构成要素。本发明的有机电致发光元件具有作为构成要件的第1电极、第2电极、和配置于第1电极以及第2电极之间的发光层6。另外,第1电极(例如阳极)和第2电极(例如阴极)之间,例如为了使元件特性提高,在所述的发光层6之外,有时进一步设置了功能层。

[0438] 作为阴极和发光层之间设置的功能层,可列举电子注入层、电子传输层、空穴阻断层等。在阴极和发光层之间设置具有多个电子注入和电子传输的两种功能的层时,与阴极接触的层称为电子注入层,除了电子注入层的层称为电子传输层。

[0439] 电子注入层是具有改善来自阴极的电子注入效率的功能的层。电子传输层是具有改善来自于阴极、电子注入层或者比阴极更近的电子传输层的电子注入的功能的层。空穴阻断层是具有阻隔空穴的传输的功能的层。另外电子注入层以及/或者电子传输层具有阻隔空穴的传输的功能时,这些层有时兼为空穴阻断层。

[0440] 空穴阻断层具有阻隔空穴的传输的功能,例如可以通过制造仅流过霍尔电流的元件来确认。例如制造不具备空穴阻断层而仅流过霍尔电流的元件、以及在该元件中插入有空穴阻断层的构成的元件,通过具备空穴阻断层的元件的电流值的减少,可以确认空穴阻断层显示阻隔空穴的传输的功能。

[0441] 作为在阳极和发光层之间设置的层,可列举空穴注入层、空穴传输层、电子阻断层等。在阳极和发光层之间,设置多个具有空穴注入和空穴传输的两种功能的层时,与阳极接触的层称为空穴注入层,除了空穴注入层的层称为空穴传输层。

[0442] 空穴注入层是具有改善来自于阳极的空穴注入效率的功能的层。空穴传输层是具有改善来自于阳极、空穴注入层或者比阳极更近的空穴传输层的空穴注入的功能的层。电子阻断层是具有阻隔电子的传输的功能的层。另外,空穴注入层以及/或者空穴传输层具有阻隔电子的传输的功能时,这些层有时兼为电子阻断层。

[0443] 电子阻断层具有阻隔电子的传输的功能,可以通过例如制造电子仅流过电流流动的元件来确认。制造例如不具备电子阻断层而仅流过电子电流流动的元件、和在该元件中

插入有电子阻断层构成的元件,通过具备电子阻断层的元件的电流值的减少,可以确认电子阻断层显示阻隔电子的传输的功能。

[0444] 本实施方式的有机电致发光元件可以采取的元件构成的一例如下所示。

[0445] a) 阳极/空穴注入层/发光层/阴极

[0446] b) 阳极/空穴注入层/发光层/电子注入层/阴极

[0447] c) 阳极/空穴注入层/发光层/电子传输层/阴极

[0448] e) 阳极/空穴注入层/发光层/电子传输层/电子注入层/阴极

[0449] f) 阳极/空穴传输层/发光层/阴极

[0450] d) 阳极/空穴传输层/发光层/电子注入层/阴极

[0451] e) 阳极/空穴传输层/发光层/电子传输层/阴极

[0452] f) 阳极/空穴传输层/发光层/电子传输层/电子注入层/阴极

[0453] g) 阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/阴极

[0454] h) 阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子注入层/阴极

[0455] i) 阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层/阴极

[0456] j) 阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层/电子注入层/阴极

[0457] k) 阳极/发光层/电子注入层/阴极

[0458] l) 阳极/发光层/电子传输层/阴极

[0459] m) 阳极/发光层/电子传输层/电子注入层/阴极

[0460] n) 阳极/发光层/阴极

[0461] (此处,记号“/”表示夹着记号“/”的各层相邻接而被层叠。以下相同。)

[0462] 有机电致发光元件可以具有2层以上的发光层。a) ~n) 表示的各构成中,若阳极和阴极之间设置的层分别作为“重复单元A”,则作为具有2层的发光层的有机电致发光元件,可列举以下的o) 所示的元件构成。

[0463] o) 阳极/(重复单元A)/电荷发生层/(重复单元A)/阴极

[0464] 此外,若“(重复单元A)/电荷发生层”作为“重复单元B”,则作为具有3层以上的发光层的有机电致发光元件,具体可列举以下的p) 所示的元件构成。

[0465] p) 阳极/(重复单元B) x/(重复单元A)/阴极

[0466] 此处,记号“x”表示2以上的整数,“(重复单元B) x”表示层叠“x”层(重复单元B)的结构。电荷发生层是指通过施加电场,从而使空穴和电子产生的层。作为电荷发生层,可列举如氧化钒、铟锡氧化物(Indium Tin Oxide:略称ITO)、氧化钼等构成的薄膜。

[0467] 有机电致发光元件可以进一步被用于密封的密封膜或者密封板等密封构件覆盖。有机电致发光元件设置于基板上时,通常在基板侧配置阳极,但在基板侧也可以配置阴极。

[0468] 就本实施的方式的有机电致发光元件而言,为了将内部产生的光取出到外面,通常,使在以发光层为基准从而将光取出的一侧配置的全部的层为透明的层。光被取出的一侧的有机电致发光元件的最表面和发光层之间的可见光透过率优选40%以上。需要紫外线区域或者红外线区域的发光的有机电致发光元件的情况下,优选在光被取出侧的有机电致发光元件的最表面和发光层之间在该紫外或者红外区域显示40%以上透光率的层。

[0469] 就本实施方式的有机电致发光元件而言,进一步为了提高与电极的密合力、改善来自于电极的电荷注入性,可以设置与电极邻接的膜厚2nm以下的绝缘层。此外,为了提高

界面的密合力、防止混合等,可以在前述的各层间插入薄的缓冲层。关于层叠的层的顺序、层数以及各层的厚度,可以考虑有机电致发光元件的发光效率、元件寿命从而恰当地设定。接着,对构成有机电致发光元件的各层的材料以及形成方法,进行更具体的说明。

[0470] <基板>

[0471] 基板适宜使用制造有机电致发光元件的工序中不发生化学变化的材料,例如使用玻璃、塑料、高分子膜及硅基板、以及将它们层叠后的材料。作为上述基板,能使用市售的基板,也可以通过公知的方法制造。

[0472] <阳极>

[0473] 阳极为取出从阳极通过而来自于发光层的光的结构有机电致发光元件时,使用透明或者半透明电极。作为透明电极或者半透明电极,可以使用电导率高的金属氧化物、金属硫化物以及金属等薄膜,适宜使用透光率高的薄膜。具体而言,使用氧化铟、氧化锌、氧化锡、ITO、铟锌氧化物(Indium Zinc Oxide:略称IZO)、金、铂、银以及铜等构成的薄膜,这其中适宜使用ITO、IZO、或者氧化锡构成的薄膜。

[0474] 作为阳极的制造方法,可列举真空蒸镀法、溅射法、离子镀法、镀敷法等。此外,作为该阳极,可以使用聚苯胺或其衍生物、聚噻吩或其衍生物等有机的透明导电膜。

[0475] 在阳极中可以使用反射光的材料,作为该材料,优选功函数3.0eV以上的金属、金属氧化物、金属硫化物。

[0476] 阳极的膜厚可以考虑光的透过性和电导率而适当选择,例如10nm~10μm,优选20nm~1μm,进一步优选50nm~500nm。

[0477] <空穴注入层>

[0478] 作为构成空穴注入层的空穴注入材料,可列举氧化钒、氧化钼、氧化钨、氧化钽以及氧化铝等氧化物、苯胺系化合物、星爆型胺系化合物、酞菁系化合物、无定型碳、聚苯胺以及聚噻吩衍生物等。

[0479] 作为空穴注入层的成膜方法,可列举如包含空穴注入材料的溶液的成膜。作为溶液成膜中使用的溶剂,只要是使空穴注入材料溶解的溶剂就没有特别的限定,可以使用前述的有机溶剂等。

[0480] 作为溶液成膜方法,可列举旋涂法、流延法、喷嘴涂布法、微凹版涂布法、凹版涂布法、棒式涂布法、辊式涂布法、线棒式涂布法、浸渍涂布法、喷涂法、丝网印刷法、柔版印刷法、胶版印刷法以及喷墨印刷法等涂布法。

[0481] 空穴注入层的膜厚根据使用的材料的不同其最适值也不同,适当设定以使驱动电压和发光效率为适当的值,需要至少不产生针孔的厚度,若过厚,则元件的驱动电压变高不优选。因此,空穴注入层的膜厚例如为1nm~1μm,优选2nm~500nm,进一步优选5nm~200nm。

[0482] <空穴传输层>

[0483] 作为构成空穴传输层的空穴传输材料,可列举具有聚乙烯基吡唑或其衍生物、聚硅烷或其衍生物、侧链或者主链上具有芳香族胺的聚硅氧烷衍生物、吡啶啉衍生物、芳基胺衍生物、芪衍生物、三苯基二胺衍生物、聚苯胺或其衍生物、聚噻吩或其衍生物、聚芳基胺或其衍生物、聚吡咯或其衍生物、聚(对苯撑乙烯)或其衍生物、或者聚(2,5-噻吩乙烯)或其衍生物、聚茚衍生物、具有芳香族胺残基的高分子化合物等。

[0484] 这其中作为空穴传输材料,优选聚乙烯基吡唑或其衍生物、聚硅烷或其衍生物、侧

链或者主链上具有芳香族胺残基的聚硅氧烷衍生物、聚苯胺或其衍生物、聚噻吩或其衍生物、聚芳基胺或其衍生物、聚(对苯撑乙烯)或其衍生物、或者聚(2,5-噻吩乙烯)或其衍生物、聚茚衍生物、具有芳香族胺残基的高分子化合物,进一步优选具有聚乙烯基咪唑或其衍生物、聚茚衍生物、具有芳香族胺残基的高分子化合物。在低分子的空穴传输材料的情况下,优选使其分散于高分子粘合剂中使用。

[0485] 作为空穴传输层的成膜方法,没有特别的制限,在低分子的空穴传输材料中,可列举包含高分子粘合剂和空穴传输材料的混合液的成膜,在分子的空穴传输材料中,可列举包含空穴传输材料的溶液的成膜。作为溶液成膜中使用的溶剂,只要能够使空穴传输材料溶解即可,没有特别的限制,可以使用前述的有机溶剂等。

[0486] 作为溶液的成膜方法,可列举与前述的空穴注入层的成膜法同样的涂布法,从长寿命化的观点出发,优选在与前述的有机层形成工序同样的气氛中成膜。

[0487] 作为混合的高分子粘合剂,优选不会极度地阻碍电荷传输的高分子粘合剂,而且也适宜使用对可见光的吸收弱的高分子粘合剂,可列举如聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚硅氧烷等。

[0488] 作为空穴传输层的膜厚,根据使用的材料的不同最适值不同,适当设定而使得驱动电压和发光效率为适当值,需要至少不产生针孔的厚度,若过厚,则元件的驱动电压变高而不优选。因此,该空穴传输层的膜厚例如为 $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$,优选 $2\text{nm}\sim 500\text{nm}$,进一步优选 $5\text{nm}\sim 200\text{nm}$ 。

[0489] <发光层>

[0490] 作为发光层中包含的材料,可列举如磷光发光材料以及第二发光层用材料。

[0491] 包含磷光发光材料的发光层的厚度通常约为 $2\text{nm}\sim 200\text{nm}$,优选 $50\sim 150\text{nm}$ 。

[0492] <电子传输层>

[0493] 作为构成电子传输层的电子传输材料,可以使用公知的材料,可例举噻二唑衍生物、蒽醌二甲烷或其衍生物、苯醌或其衍生物、萘醌或其衍生物、蒽醌或其衍生物、四氰蒽醌二甲烷或其衍生物、茚酮衍生物、二苯基二氰基乙烯或其衍生物、联苯醌衍生物、或者8-羟基喹啉或其衍生物的金属络合物、聚喹啉或其衍生物、聚喹喔啉或其衍生物、聚茚或其衍生物等。

[0494] 这其中,作为电子传输材料,优选噻二唑衍生物、苯醌或其衍生物、蒽醌或其衍生物、或者8-羟基喹啉或其衍生物的金属络合物、聚喹啉或其衍生物、聚喹喔啉或其衍生物、聚茚或其衍生物,进一步优选2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噻二唑、苯醌、蒽醌、三(8-喹啉醇)铝、聚喹啉。

[0495] 作为电子传输层的成膜法,没有特别的限定,在低分子的电子传输材料中,可例举粉末的真空蒸镀法、或者溶液或熔融状态的成膜,高分子的电子传输材料中可例举溶液或者熔融状态的成膜。另外进行溶液或者熔融状态的成膜情况下,可以并用高分子粘合剂。作为用溶液将电子传输层成膜的方法,可列举与用前述的溶液将空穴传输层成膜的方法同样的成膜法,优选在与前述的邻接层形成工序同样的气氛中成膜。

[0496] 电子传输层的膜厚根据使用的材料的不同最适值也不同,适当设定而使得驱动电压和发光效率为适当值,需要至少不产生针孔的厚度,若过厚,则元件的驱动电压变高而不优选。因此,作为该电子传输层的膜厚,例如为 $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$,优选 $2\text{nm}\sim 500\text{nm}$,进一步优选 5nm

$\sim 200\text{nm}$.

[0497] <电子注入层>

[0498] 作为构成电子注入层的材料,根据发光层的种类适当选择最适的材料,可列举包含碱金属、碱土金属、碱金属以及碱土金属中的1种以上的合金、碱金属或者碱土金属的氧化物、卤化物、碳酸化物、或者这些物质的混合物等。作为碱金属、碱金属的氧化物、卤化物以及碳酸化物的例子,可列举锂、钠、钾、铷、铯、氧化锂、氟化锂、氧化钠、氟化钠、氧化钾、氟化钾、氧化铷、氟化铷、氧化铯、氟化铯、碳酸锂等。此外,作为碱土金属、碱土金属的氧化物、卤化物、碳酸化物的例子,可列举镁、钙、钡、锶、氧化镁、氟化镁、氧化钙、氟化钙、氧化钡、氟化钡、氧化锶、氟化锶、碳酸镁等。电子注入层可以由层叠2层以上的层叠体构成,可列举如LiF/Ca等。电子注入层通过蒸镀法、溅射法、印刷法等形式形成。

[0499] 作为电子注入层的膜厚,优选1nm~1μm左右。

[0500] <阴极>

[0501] 作为阴极的材料,在功函数小、向发光层的电子注入容易方面,优选电导率高的材料。在从阳极侧取出光的有机电致发光元件中,从用阴极使来自发光层的光反射到阳极侧的观点出发,阴极的材料优选可见光反射率高的材料。

[0502] 阴极中可以使用例如碱金属、碱土金属、过渡金属以及III-B族金属。作为阴极的材料，可列举如锂、钠、钾、铷、铯、铍、镁、钙、锶、钡、铝、镓、铟、锡、铊、铅、铋、铪等金属、上述金属中的2种以上的金属的合金、上述金属中的1种以上的金属与金、银、铂、铜、锰、钛、钴、镍、钨、锡中的1种以上的金属的合金、石墨以及石墨层间化合物。作为合金，可列举如镁-银合金、镁-镉合金、镁-铝合金、镉-银合金、锂-铝合金、锂-镁合金、锂-镉合金以及钙-铝合金。此外，也可以将由导电性金属氧化物、导电性有机物等构成的透明导电性电极用于阴极。

[0503] 作为导电性金属氧化物,可列举如氧化铟、氧化锌、氧化锡、ITO以及IZO。作为导电性有机物,可列举如聚苯胺、聚苯胺衍生物、聚噻吩以及聚噻吩衍生物。阴极也可以是层叠2层以上的层得到的层叠体。另外,电子注入层有以作为层叠体的阴极的1层的方式使用的情況。

[0504] 考虑电导率、耐久性而适当地设定阴极的膜厚,例如为10nm~10μm,优选20nm~1μm,进一步优选50nm~500nm。

[0505] 作为阴极的制造方法,可列举如真空蒸镀法、溅射法以及使金属薄膜热压接的层压法。

[0506] 实施例

[0507] 以下,根据实施例更具体地说明本发明,但本发明并不限于以下的实施例。

[0508] 合成例1

[0509] (高分子化合物1的合成)

[0510] 向设置了搅拌叶片、挡板、冷凝管以及温度计的1L可分离式烧瓶中加入2,2'-[9,9-二(3-己基苯基)-9H-芴-2,7-二基]-二(4,4,5,5-四甲基-1.3.2)-二氧硼戊环15.24g、2,7-二[N-(4-溴代苯基)-N-(4-甲基苯基)氨基]-9,9-二辛基芴15.97g、2,7-二溴代-9,9-二(双环[4,2,0]辛-1,3,5-三烯-3-基)芴1.33g以及甲苯495g,用氮置换烧瓶内的空气。将该烧瓶浸渍于油浴中,升温直到内部温度为90℃,加入乙酸钡0.005g、三(邻甲氧基苯基)膦

0.03g后,用1小时滴加20重量%的四乙基氢氧化铵水73g。使油浴温度为100℃并搅拌5小时后,加入苯基硼酸0.25g以及二氯双三苯基膦0.015g,进一步在油浴温度为100℃下搅拌15小时。将反应液冷却至室温后,用甲苯稀释。之后,用15重量%的N,N-二乙氨基二硫代氨基甲酸钠水溶液洗涤,接着,用离子交换水洗涤。将溶液中的水通过共沸脱水去除后,过滤去除析出的结晶。将滤液用10重量%盐酸、3重量%铵水以及离子交换水洗涤后,使滤液从硅胶/氧化铝混合色谱柱通过(相对于氧化铝重量的硅胶的重量比为1)。向从色谱柱通过的液体中滴加甲醇,将生成的聚合物过滤。用甲醇洗涤得到的聚合物后,使其干燥而得到21g高分子化合物1。将高分子化合物1用GPC分析,结果,聚苯乙烯换算的数均分子量为 4.5×10^4 ,聚苯乙烯换算的重均分子量为 2.1×10^5 。

[0511] 合成例2

[0512] (高分子化合物2的合成)

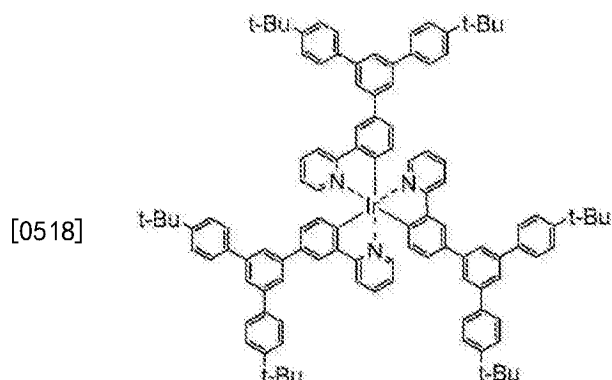
[0513] 向设置了搅拌叶片、挡板、冷凝管以及温度计的1L可分离式烧瓶中加入2,2'-(2,5-二己基-1,4-亚苯基)-二(4,4,5,5-四甲基-[1.3.2]-二氧硼戊环) 16.44g、9,9'-二(4-己基苯基)-2,7-二溴代-9H-芴17.01g、2,4-二(4-溴代苯基)-6-(4-正十二烷基苯基)-1,3,5-三嗪4.19g以及甲苯446g,将烧瓶内的空气用氮置换。将该烧瓶浸渍于油浴中,升温直到内部温度90℃,加入乙酸铯0.007g以及三(邻甲氧基苯基)膦0.05g后,用1小时时间滴加20重量%的四乙基氢氧化铵水117g。使油浴的温度为100℃并搅拌5小时后,加入苯基硼酸0.40g、二氯双三苯基膦0.023g以及20重量%的四乙基氢氧化铵水117g,进一步使油浴的温度为100℃搅拌15小时。将反应液冷却至室温后,用甲苯稀释。之后,用15重量%的N,N-二乙氨基二硫代氨基甲酸钠水溶液洗涤,接着,用离子交换水洗涤。通过共沸脱水去除溶液中的水后,过滤去除析出的结晶。将滤液用10重量%盐酸、3重量%铵水以及离子交换水洗涤后,使滤液从硅胶/氧化铝混合色谱柱通过(相对于氧化铝重量的硅胶的重量比为1)。将从色谱柱通过的液体滴入甲醇,过滤生成的聚合物。用甲醇洗涤得到的聚合物后,使其干燥,得到20g高分子化合物2。将高分子化合物2用GPC分析,结果,聚苯乙烯换算的数均分子量为 9.7×10^4 ,聚苯乙烯换算的重均分子量为 2.3×10^5 。

[0514] 合成例3

[0515] (磷光发光材料1的合成)

[0516] 磷光发光材料1根据国际公开第2002/066552号中记载的合成法合成。

[0517] 【化108】



磷光发光材料1

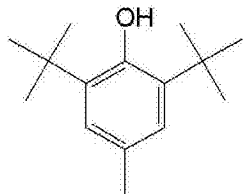
[0519] 实施例1

[0520] (液状组合物1的制造)

[0521] 加入70重量份高分子化合物2、30重量份磷光发光材料1、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚1重量份以及环己基苯9899重量份,在大气气氛下、室温下溶解,得到液状组合物1。

[0522] 【化109】

[0523]



[0524] 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚

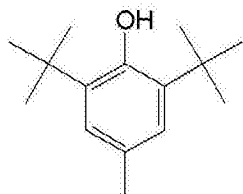
[0525] 实施例2

[0526] (液状组合物2的制造)

[0527] 加入70重量份高分子化合物2、30重量份磷光发光材料1、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚0.1重量份以及环己基苯9899.9重量份,在大气气氛下、室温下溶解,得到液状组合物2。

[0528] 【化110】

[0529]



[0530] 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚

[0531] 比较例1

[0532] (液状组合物3的制造)

[0533] 加入70重量份高分子化合物2、30重量份磷光发光材料1以及环己基苯9900重量份,在大气气氛下、室温下溶解,得到液状组合物3。

[0534] 实施例3

[0535] (使用液状组合物1的有机电致发光元件D1的制造)

[0536] 在通过溅镀法涂敷了45nm厚ITO膜的玻璃基板上,使用将混合聚噻吩磺酸的乙二醇单丁基醚和水以(水的体积):(聚噻吩磺酸的乙二醇单丁基醚的体积)=3:2的方式混合而成的溶液(Sigma-Aldrich公司、商品名:PIexcore OC 1200)通过旋涂法以成为65nm的厚度的方式形成薄膜,通过在热板上170℃下加热15分钟形成薄膜,得到空穴注入层。另外在空穴注入层的形成中,在大气气氛下进行薄膜的成膜工序以及加热工序。

[0537] 接着,使作为空穴传输材料的高分子化合物1溶解于二甲苯制备二甲苯溶液。使该二甲苯溶液中高分子化合物1的浓度为0.7重量%。通过将该二甲苯溶液旋涂到空穴注入层上,形成膜厚20nm的空穴传输层用薄膜,通过在将氧气浓度以及水分浓度以体积比计分别控制在10ppm以下的氮气气氛下在190℃加热1小时而形成薄膜,得到空穴传输层。

[0538] 接着,将在制造后60℃的恒温槽内保管了2周的液状组合物1在大气气氛下,通过旋涂法涂布于空穴传输层上。之后,在100Pa以下的减压环境下干燥,形成膜厚75nm的发光层用薄膜。进一步,通过在将氧气浓度以及水分浓度以体积比计分别控制在10ppm以下的气

氛下在150℃加热10分钟而形成薄膜,得到发光层。另外在空穴传输层以及发光层的形成中,薄膜的涂布工序以及加热工序中的压力为大气压。

[0539] 接着,减压到 1.0×10^{-4} Pa以下后,作为阴极蒸镀5nm厚的氟化钠,接着蒸镀100nm厚的铝。蒸镀后,通过用玻璃基板进行密封,从而制造有机电致发光元件D1。

[0540] 制造的有机电致发光元件D1发绿色光,最大电流效率为40cd/A。此外,以初始亮度为24,000cd/m²定电流驱动时,亮度变为初始亮度的60%的时间(T60)为51小时。

[0541] 实施例4

[0542] (使用液状组合物2的有机电致发光元件D2的制造)

[0543] 除了使用液状组合物2代替实施例3中的液状组合物1以外,与实施例3同样地制造有机电致发光元件D2。

[0544] 制造的有机电致发光元件D2发绿色光,最大电流效率为38cd/A。此外,以初始亮度为24,000cd/m²定电流驱动时,亮度变为初始亮度的60%的时间(T60)为46小时。

[0545] 比较例2

[0546] (使用液状组合物3的有机电致发光元件CD1的制造)

[0547] 除了使用液状组合物3代替实施例3中液状组合物1以外,与实施例3同样地制造有机电致发光元件CD1。

[0548] 制造的有机电致发光元件CD1发绿色光,最大电流效率为41cd/A。此外,以初始亮度为24,000cd/m²定电流驱动时,亮度变为初始亮度的60%的时间(T60)13小时。

[0549] 合成例4

[0550] (高分子化合物3的合成)

[0551] 在惰性气体气氛下混合9,9-二(3,5-二正己基苯基)-2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环-2-基)-9H-芴(18.88g)、N,N'-二(4-溴代苯基)-N,N'-二(2,6-二甲基-4-正丁基苯基)-1,4-亚苯基二胺(9.227g)、9,9-二辛基-2,7-二溴代芴(2.855g)、9,9-二(苯并环丁烯-4-基)-2,7-二溴代芴(1.650g)以及甲苯(493g),边加热边搅拌。向反应液中加入乙酸钡(4.7mg)以及三(2-甲氧基苯基)膦(29mg),加热到100℃之后,滴加20重量%四乙基氢氧化铵水溶液(73.6g),加热回流11小时。

[0552] 接着,向反应液加入苯基硼酸(0.25g)、乙酸钡(4.7mg)、三(2-甲氧基苯基)膦(29mg)以及20重量%四乙基氢氧化铵水溶液(73.6g),加热回流一晚上。

[0553] 从反应液中除去水层后,加入N,N-二乙氨基二硫代氨基甲酸钠三水合物(11.7g)以及离子交换水(120g),在40℃下搅拌3小时。

[0554] 分离有机层和水层后,用离子交换水洗涤有机层。将得到的有机层在压力40kPa下浓缩脱水后,加入甲苯,以液体重量为1920g的方式稀释,将液体通入混合了硅胶126g氧化铝42g的色谱柱中。

[0555] 将得到的溶液用10%盐酸、3%铵水、离子交换水洗涤后,将有机层通入混合了硅胶288g、氧化铝288的色谱柱中。

[0556] 将得到的溶液滴加到电子材料用甲醇7200g中,过滤产生的固体,用电子材料用甲醇洗涤后得到干燥的高分子化合物20g。聚苯乙烯换算的数均分子量以及重均分子量分别为 $M_n = 6.9 \times 10^4$ 、 $M_w = 2.3 \times 10^5$ 。

[0557] 实施例5~实施例8

[0558] (液状组合物4~7的制备)

[0559] 使磷光发光材料1、高分子化合物2、自由基链终止剂以及溶剂如下表所示在大气气氛下、室温下溶解,得到液状组合物4~7。

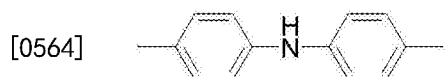
[0560] 【表2】

[0561]

编号	制造的液状组合物	磷光发光材料	固体有机化合物	自由基链终止剂	溶剂
实施例1	液状组合物1	磷光发光材料1 (30重量份)	高分子化合物2 (70重量份)	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(1重量份)	环己基苯 (9899重量份)
实施例2	液状组合物2	磷光发光材料1 (30重量份)	高分子化合物2 (70重量份)	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(0.1重量份)	环己基苯 (9899.9重量份)
实施例5	液状组合物4	磷光发光材料1 (30重量份)	高分子化合物2 (70重量份)	二(对甲苯甲酰)胺 (0.1重量份)	环己基苯 (9899.9重量份)
实施例6	液状组合物5	磷光发光材料1 (30重量份)	高分子化合物2 (70重量份)	6-叔丁基间甲酚 (0.1重量份)	环己基苯 (9899.9重量份)
实施例7	液状组合物6	磷光发光材料1 (30重量份)	高分子化合物2 (70重量份)	2,2'-二亚甲基-2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (0.1重量份)	环己基苯 (9899.9重量份)
实施例8	液状组合物7	磷光发光材料1 (30重量份)	高分子化合物2 (70重量份)	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(0.1重量份)	环己基苯 (4949.95重量份) 4-甲氧基甲苯 (4949.95重量份)

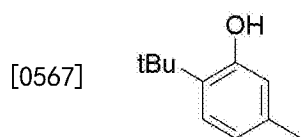
[0562] 液状组合物4~6的制造中使用的自由基链终止剂的化学结构如下所示。

[0563] 【化111】



[0565] 二(对甲苯甲酰)胺

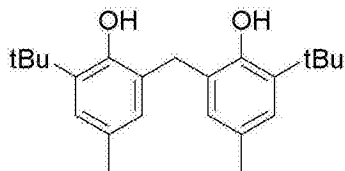
[0566] 【化112】



[0568] 6-叔丁基间甲酚

[0569] 【化113】

[0570]



[0571] 2,2'-亚甲基二(6-叔丁基-4-甲基苯酚)

[0572] 比较例3~比较例6

[0573] (液状组合物8~11的制备)

[0574] 将磷光发光材料1、高分子化合物2、过氧化物分解剂以及溶剂如下表所示在大气气氛下、室温下溶解,得到液状组合物8~11。

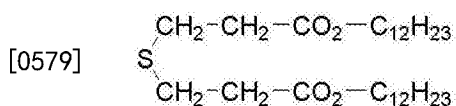
[0575] 【表3】

[0576]

编号	制造的液状组合物	磷光发光材料	固体有机化合物	过氧化物分解剂	溶剂
比较例1	液状组合物3	磷光发光材料1 (30重量份)	高分子化合物2 (70重量份)	无	环己基苯 (9899.9重量份)
比较例3	液状组合物8	磷光发光材料1 (30重量份)	高分子化合物2 (70重量份)	3,3-硫代二丙酸二十二烷基酯 (0.1重量份)	环己基苯 (9899.9重量份)
比较例4	液状组合物9	磷光发光材料1 (30重量份)	高分子化合物2 (70重量份)	亚磷酸三苯酯 (0.1重量份)	环己基苯 (9899.9重量份)
比较例5	液状组合物10	磷光发光材料1 (30重量份)	高分子化合物2 (70重量份)	三苯基膦 (0.1重量份)	环己基苯 (9899.9重量份)
比较例6	液状组合物11	磷光发光材料1 (30重量份)	高分子化合物2 (70重量份)	无	环己基苯 (4949.95重量份) 4-甲氧基甲苯 (4949.95重量份)

[0577] 液状组合物8~10的制造中使用的过氧化物分解剂的化学结构如下所示。

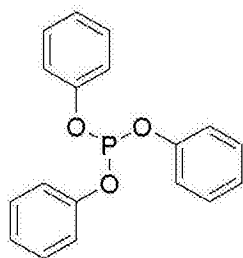
[0578] 【化114】



[0580] 3,3-硫代二丙酸二十二烷基酯

[0581] 【化115】

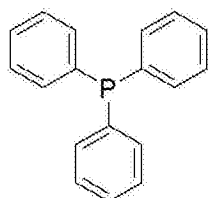
[0582]



[0583] 亚磷酸三苯酯

[0584] 【化116】

[0585]



[0586] 三苯基磷

[0587] 实施例9

[0588] (使用液状组合物1的有机电致发光元件D3的制造)

[0589] 通过溅镀法设置的45nm厚的ITO膜的玻璃基板上,使用将聚噻吩磺酸的乙二醇单丁基醚和水以(水的体积):(聚噻吩磺酸的乙二醇单丁基醚的体积)=3:2的方式混合而成的溶液(Sigma-Aldrich公司、商品名:PIexcore OC1200)通过旋涂法以成为50nm的厚度的方式形成薄膜,在热板上170℃下加热15分钟而形成薄膜,得到空穴注入层。另外空穴注入层的形成中,在大气气氛下进行薄膜的成膜工序以及加热工序。

[0590] 接着,使作为空穴传输材料的高分子化合物3溶解于二甲苯制备二甲苯溶液。该二甲苯溶液中的高分子化合物3的浓度为0.7重量%。通过将该二甲苯溶液旋涂在空穴注入层上,形成膜厚20nm的空穴传输层用的薄膜,在氧气浓度以及水分浓度以体积比计分别控制在10ppm以下的氮气气氛下在190℃加热1小时而形成薄膜,得到空穴传输层。

[0591] 接着,在制造液状组合物1后立即在大气气氛下,通过旋涂法涂布在空穴传输层上。之后,在100Pa以下的减压环境下干燥,形成膜厚75nm的发光层用薄膜。进一步,通过在氧气浓度以及水分浓度以体积比计分别控制在10ppm以下的气氛下在150℃下加热10分钟而形成薄膜,得到发光层。另外空穴传输层以及发光层的形成中,薄膜的涂布工序以及加热工序中的压力为大气压。

[0592] 接着减压到 1.0×10^{-4} Pa以下后,作为阴极,蒸镀5nm厚的氟化钠,接着蒸镀100nm厚的铝。蒸镀后,通过用玻璃基板进行密封,制造有机电致发光元件D3。

[0593] 制造的有机电致发光元件D3发绿色光,最大电流效率为20cd/A。此外,以初始亮度为12,000cd/m²定电流驱动时,亮度变为初始亮度的75%的时间(T75)为23小时。

[0594] 实施例10

[0595] (使用了在60℃下保管1个月后的液状组合物1的有机电致发光元件D4的制造)

[0596] 除了使用在褐色玻璃瓶中60℃的仓库中保管1个月后的液状组合物1来代替实施例9中刚刚制造后的液状组合物1以外,与实施例9同样地制造有机电致发光元件D4。

[0597] 制造的有机电致发光元件D4发绿色光,最大电流效率为21cd/A。此外,以初始亮度为12,000cd/m²的定电流驱动时,亮度变为初始亮度的75%的时间(T75)为22小时。

[0598] 实施例11~15、比较例7~11

[0599] 除了用下表的液状组合物代替实施例10中液状组合物1以外,与实施例10同样地,制造有机电致发光元件D5~D9、CD2~CD6。

[0600] 以制造的有机电致发光元件的发光色、最大电流效率、初始亮度为12,000cd/m²进行定电流驱动时,亮度变为初始亮度的75%的时间(T75)如下表所示。

[0601] 【表4】

[0602]

编号	液状组合物	液状组合物的保管条件	空穴传输材料	有机电致发光元件	发光颜色	最大电流效率(cd/A)	T75(hr)
实施例 9	液状组合物 1	制造后立即使用	高分子化合物 3	D3	绿色	20	23
实施例 10	液状组合物 1	60℃ 保管 1 个月	高分子化合物 3	D4	绿色	21	22
实施例 11	液状组合物 2	60℃ 保管 1 个月	高分子化合物 3	D5	绿色	20	19
实施例 12	液状组合物 3	60℃ 保管 1 个月	高分子化合物 3	D6	绿色	19	20
实施例 13	液状组合物 4	60℃ 保管 1 个月	高分子化合物 3	D7	绿色	21	22
实施例 14	液状组合物 5	60℃ 保管 1 个月	高分子化合物 3	D8	绿色	17	18
实施例 15	液状组合物 6	60℃ 保管 1 个月	高分子化合物 3	D9	绿色	18	19
比较例 7	液状组合物 7	60℃ 保管 1 个月	高分子化合物 3	CD2	绿色	20	1
比较例 8	液状组合物 8	60℃ 保管 1 个月	高分子化合物 3	CD3	绿色	15	1
比较例 9	液状组合物 9	60℃ 保管 1 个月	高分子化合物 3	CD4	绿色	16	1
比较例 10	液状组合物 10	60℃ 保管 1 个月	高分子化合物 3	CD5	绿色	15	2
比较例 11	液状组合物 11	60℃ 保管 1 个月	高分子化合物 3	CD6	绿色	20	3

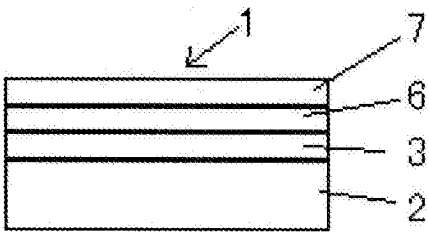


图1

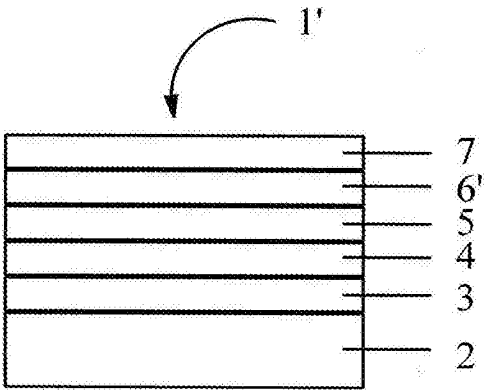


图2

专利名称(译)	含有磷光发光材料的液状组合物		
公开(公告)号	CN104419416B	公开(公告)日	2017-03-29
申请号	CN201410424808.2	申请日	2014-08-26
[标]申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
[标]发明人	小松圣史 柿本秀信 齐藤宽幸 吉田完		
发明人	小松圣史 柿本秀信 齐藤宽幸 吉田完		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54 H01L51/56		
CPC分类号	C07D307/78 C07D471/04 C09K11/06 H01L51/50 H05B33/14		
优先权	2013176602 2013-08-28 JP		
其他公开文献	CN104419416A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的课题是提供保管稳定性优异、含有磷光发光材料的有机电致发光元件用液状组合物。解决手段是含有磷光发光材料、25°C以及1个大气压下为液体的溶剂以及选自自由基链终止剂及过氧化物分解剂构成的组的1种以上的添加剂(A)的液状组合物。

