



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109563243 B

(45) 授权公告日 2022.07.08

(21) 申请号 201880002966.5

(22) 申请日 2018.03.09

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109563243 A

(43) 申请公布日 2019.04.02

(30) 优先权数据
2017-059250 2017.03.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.01.29

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/009208 2018.03.09

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/173801 JA 2018.09.27

(73) 专利权人 日产化学株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 太田博史 中家直树

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 刘强

(51) Int.Cl.
C08G 61/12 (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01)
C09D 7/40 (2006.01)
C09D 179/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 106488943 A, 2017.03.08
JP 2013155294 A, 2013.08.15
CN 101002506 A, 2007.07.18
JP 2013191867 A, 2013.09.26
WO 2008120470 X, 2010.07.15

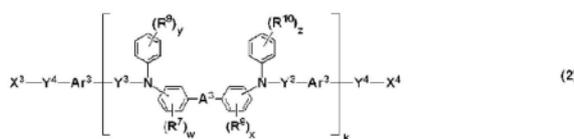
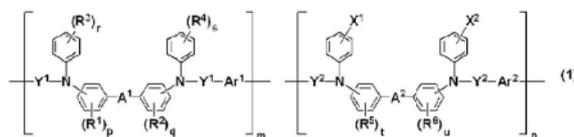
审查员 余晓兰

权利要求书2页 说明书28页

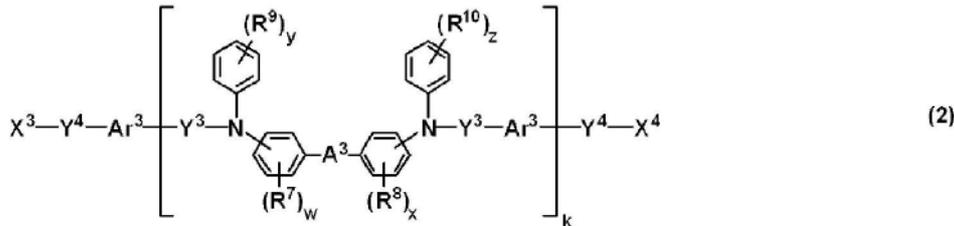
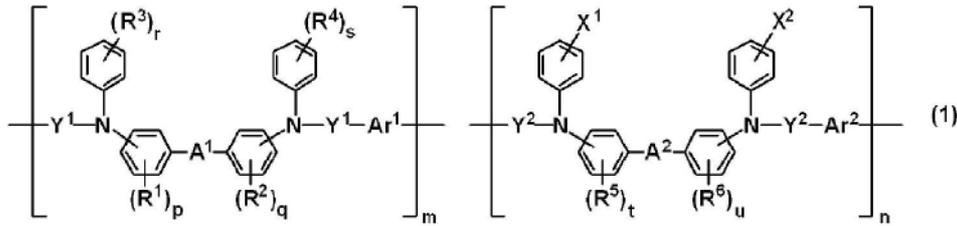
(54) 发明名称
含有氟原子的聚合物及其应用

(57) 摘要

提供由下述式(1)或(2)表示的含有氟原子的聚合物。(式中,A¹~A³各自独立地表示碳原子数1~6的氟代烷烃二基;X¹~X⁴各自独立地表示交联性基团;Ar¹~Ar³各自独立地表示可被取代的碳原子数6~20的亚芳基或碳原子数2~20的亚杂芳基,Y¹~Y⁴各自独立地表示单键或碳原子数6~20的亚芳基;R¹~R¹⁰各自独立地表示卤素原子、硝基或氰基、或者可被取代的、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烯氧基、炔氧基、芳基、杂芳基、芳氧基或杂芳氧基。)



1. 由下述式 (1) 或 (2) 表示的含有氟原子的聚合物,



式中, $A^1 \sim A^3$ 各自独立地表示碳原子数 1~6 的氟代烷烃二基;

$Ar^1 \sim Ar^3$ 各自独立地为由下述式 (3) 表示的基团;

$X^1 \sim X^4$ 各自独立地表示交联性基团;

$Y^1 \sim Y^4$ 各自独立地表示单键、1,3-亚苯基或 1,4-亚苯基, 另外, 各 Y^1 、各 Y^2 、各 Y^3 和各 Y^4 可彼此相同也可不同;

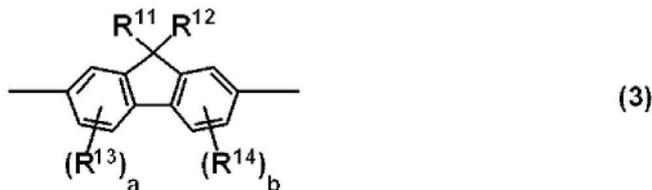
$R^1 \sim R^{10}$ 各自独立地表示碳原子数 1~6 的烷基, $R^1 \sim R^{10}$ 各自存在 2 个以上的情况下, 各 $R^1 \sim R^{10}$ 可彼此相同也可不同;

p, q, t, u, w 和 x 各自独立地表示 0~4 的整数;

r, s, y 和 z 各自独立地表示 0~4 的整数;

m 和 n 表示满足 $0 \leq m \leq 1, 0 < n \leq 1$ 且 $m+n=1$ 的正数;

k 表示 1 以上的整数,



式中, R^{11} 和 R^{12} 各自独立地表示碳原子数 4~10 的烷基;

R^{13} 和 R^{14} 各自独立地表示卤素原子、硝基、氰基、碳原子数 1~20 的烷基、碳原子数 2~20 的烯基、碳原子数 2~20 的炔基、碳原子数 6~20 的芳基或碳原子数 2~20 的杂芳基;

a 和 b 表示 0。

2. 根据权利要求 1 所述的含有氟原子的聚合物, 其中, 重均分子量为 1,000~1,000,000。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的含有氟原子的聚合物, 其中, $A^1 \sim A^3$ 为全氟甲烷二基、全氟乙烷-1,2-二基、全氟丙烷-1,3-二基、全氟丙烷-2,2-二基、全氟丁烷-1,4-二基、全氟戊烷-1,5-二基或全氟己烷-1,6-二基。

4. 根据权利要求 1 所述的含有氟原子的聚合物, 其中, 所述交联性基团为含有聚合性碳碳双键、环氧乙烷环或氧杂环丁烷环的基团。

5. 电荷传输性物质,其包含根据权利要求1~4中任一项所述的含有氟原子的聚合物。
6. 电荷传输性清漆,其包含根据权利要求5所述的电荷传输性物质、掺杂剂和有机溶剂。
7. 使用根据权利要求6所述的电荷传输性清漆制作的电荷传输性薄膜。
8. 电子器件,其具备根据权利要求7所述的电荷传输性薄膜。
9. 有机电致发光元件,其具备根据权利要求7所述的电荷传输性薄膜。

含有氟原子的聚合物及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及含有氟原子的聚合物及其应用。

背景技术

[0002] 在有机电致发光(EL)元件中,作为发光层、电荷注入层,使用由有机化合物构成的电荷传输性薄膜。特别地,空穴注入层担负着阳极与空穴传输层或发光层的电荷的授受,为了实现有机EL元件的低电压驱动和高亮度而发挥重要的功能。

[0003] 空穴注入层的形成方法大致分为以蒸镀法为代表的干法和以旋涂法为代表的湿法,将这些各方法进行比较,湿法能够大面积地高效率地制造平坦性高的薄膜。因此,在有机EL显示器的大面积化不断发展的现今,希望有可采用湿法形成的空穴注入层。

[0004] 鉴于这样的实际情况,本发明人开发出了可适用于各种湿法、同时给予在应用于有机EL元件的空穴注入层的情况下能够实现优异的有机EL元件特性的薄膜的电荷传输性材料、用于其的对于有机溶剂的溶解性良好的化合物(例如参照专利文献1~4)。但是,关于空穴注入层用的湿法材料,经常要求改善,特别是需要给予电荷传输性优异的薄膜的湿法材料。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2008/032616号

[0008] 专利文献2:国际公开第2008/129947号

[0009] 专利文献3:国际公开第2006/025342号

[0010] 专利文献4:国际公开第2010/058777号

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 本发明鉴于上述实际情况而完成,目的在于提供再现性良好地给予电荷传输性、平坦性和均一性优异的电荷传输性薄膜的电荷传输性清漆和成为该电荷传输性清漆的材料的化合物。

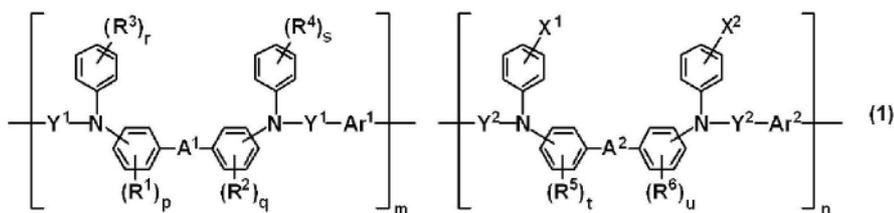
[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本发明人为了实现上述目的而反复认真研究,结果发现:规定的含有氟原子的聚合物在有机溶剂中的溶解性优异;以及由包含含有该含有氟原子的聚合物的电荷传输性物质、掺杂剂和有机溶剂的电荷传输性清漆得到的薄膜的电荷传输性、平坦性和均一性优异;进而,通过使用该薄膜作为空穴注入层,从而得到优异的亮度特性的有机EL元件,完成了本发明。

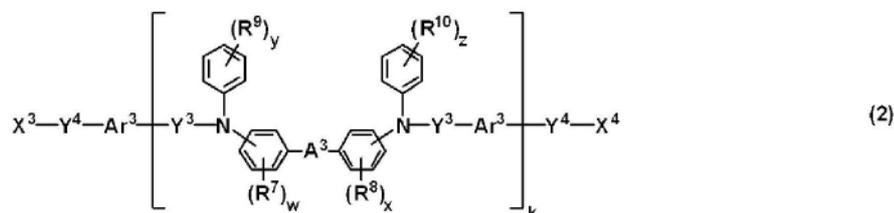
[0015] 即,本发明提供下述含有氟原子的聚合物及其应用。

[0016] 1.由下述式(1)或(2)表示的含有氟原子的聚合物。

[0017] [化1]



[0018]

[0019] (式中, $A^1 \sim A^3$ 各自独立地表示碳原子数1~6的氟代烷烃二基;[0020] $Ar^1 \sim Ar^3$ 各自独立地表示碳原子数6~20的亚芳基或碳原子数2~20的亚杂芳基, 可被卤素原子、硝基或氰基、或者可被 Z^1 取代的、碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基或碳原子数2~20的炔基、或者可被 Z^2 取代的、碳原子数6~20的芳基或碳原子数2~20的杂芳基取代, 另外, 各 Ar^1 、各 Ar^2 和各 Ar^3 可彼此相同也可不同;[0021] $X^1 \sim X^4$ 各自独立地表示交联性基团;[0022] $Y^1 \sim Y^4$ 各自独立地表示单键或碳原子数6~20的亚芳基, 另外, 各 Y^1 、各 Y^2 、各 Y^3 和各 Y^4 可彼此相同也可不同;[0023] $R^1 \sim R^{10}$ 各自独立地表示卤素原子、硝基或氰基、或者可被 Z^1 取代的、碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、碳原子数2~20的炔基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数2~20的烯氧基或碳原子数2~20的炔氧基、或者可被 Z^2 取代的、碳原子数6~20的芳基、碳原子数2~20的杂芳基、碳原子数6~20的芳氧基或碳原子数2~20的杂芳氧基, $R^1 \sim R^{10}$ 各自存在2个以上的情况下, 各 $R^1 \sim R^{10}$ 可彼此相同也可不同;[0024] Z^1 表示卤素原子、硝基或氰基、或者可被 Z^3 取代的、碳原子数6~20的芳基、碳原子数2~20的杂芳基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数2~20的烯氧基、碳原子数2~20的炔氧基、碳原子数6~20的芳基或碳原子数2~20的杂芳基;[0025] Z^2 表示卤素原子、硝基或氰基、或者可被 Z^3 取代的、碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、碳原子数2~20的炔基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数2~20的烯氧基、碳原子数2~20的炔氧基、碳原子数6~20的芳基或碳原子数2~20的杂芳基;[0026] Z^3 表示卤素原子、硝基或氰基;

[0027] p、q、t、u、w和x各自独立地表示0~4的整数;

[0028] r、s、y和z各自独立地表示0~4的整数;

[0029] m和n表示满足 $0 \leq m \leq 1$ 、 $0 < n \leq 1$ 且 $m+n=1$ 的正数;

[0030] k表示1以上的整数。)

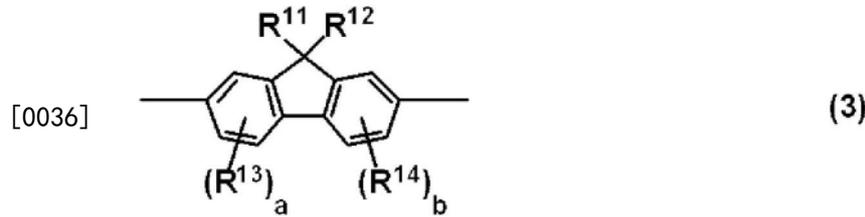
[0031] 2.1的含有氟原子的聚合物, 其中, 重均分子量为1,000~1,000,000。

[0032] 3.1或2的高分子化合物, 其中, A为全氟甲烷二基、全氟乙烷-1,2-二基、全氟丙烷-1,3-二基、全氟丙烷-2,2-二基、全氟丁烷-1,4-二基、全氟戊烷-1,5-二基或全氟己烷-1,6-二基。

[0033] 4.1~3中任一项的含有氟原子的聚合物,其中,Ar¹~Ar³为由茛、苯、萘、联苯或它们的衍生物衍生的基团。

[0034] 5.4的含有氟原子的聚合物,其中,Ar¹~Ar³为由下述式(3)表示的基团。

[0035] [化2]



[0037] (式中,R¹¹和R¹²各自独立地表示氢原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、碳原子数2~20的炔基、碳原子数6~20的芳基、或碳原子数2~20的杂芳基;

[0038] R¹³和R¹⁴各自独立地表示卤素原子、硝基或氰基、或者可被Z¹取代的、碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基或碳原子数2~20的炔基、或者可被Z²取代的、碳原子数6~20的芳基或碳原子数2~20的杂芳基;

[0039] a和b各自独立地表示0~3的整数。)

[0040] 6.5的含有氟原子的聚合物,其中,R¹¹和R¹²都为烷基。

[0041] 7.1~6中任一项的含有氟原子的聚合物,其中,上述交联性基团为含有聚合性碳碳双键、环氧乙烷环或氧杂环丁烷环的基团。

[0042] 8.电荷传输性物质,其包含1~7中任一项的含有氟原子的聚合物。

[0043] 9.电荷传输性清漆,其包含8的电荷传输性物质、掺杂剂和有机溶剂。

[0044] 10.使用9的电荷传输性清漆制作的电荷传输性薄膜。

[0045] 11.电子器件,其具备10的电荷传输性薄膜。

[0046] 12.有机EL元件,其具备10的电荷传输性薄膜。

[0047] 发明的效果

[0048] 通过使用包含本发明的含有氟原子的聚合物的电荷传输性清漆,从而得到电荷传输性、平坦性和均一性优异的电荷传输性薄膜。另外,具有这样的特性的电荷传输性薄膜能够适合用作以有机EL元件为首的电子器件用薄膜。特别地,通过将该薄膜应用于有机EL元件的空穴注入层,从而能够得到低驱动电压的有机EL元件。进而,本发明的电荷传输性清漆即使在使用了旋涂法、狭缝涂布法等可大面积地成膜的各种湿法的情况下也能够再现性良好地制造电荷传输性优异的薄膜,因此也能够充分地应对近年来的有机EL元件的领域中的进展。

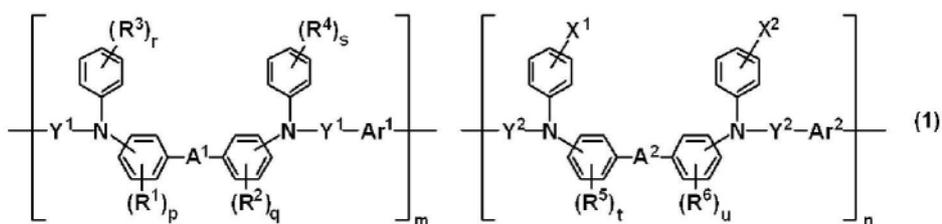
[0049] 进而,本发明的电荷传输性薄膜也能够作为抗静电膜、有机薄膜太阳能电池的阳极缓冲层等使用。

具体实施方式

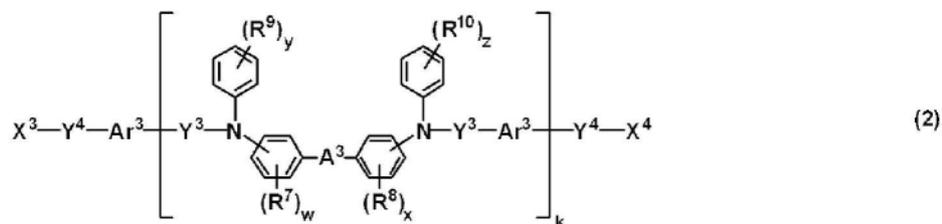
[0050] [含有氟原子的聚合物]

[0051] 本发明的含有氟原子的聚合物由下述式(1)或(2)表示。

[0052] [化3]



[0053]



[0054] 式(1)和(2)中,氮原子相对于苯环中的A¹~A³的结合位置,优选结合于间位或对位。

[0055] 式(1)和(2)中,A¹~A³表示碳原子数1~6的氟代烷烃二基。氟代烷烃二基只要是与烷烃二基的碳原子结合的氢原子的一部分或全部被氟原子取代,则并无特别限定。

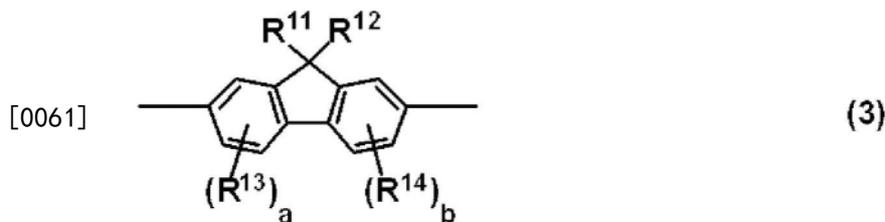
[0056] 作为氟代烷烃二基的具体例,可列举出一氟甲烷二基、全氟甲烷二基、2,2,2-三氟乙烷-1,1-二基、全氟乙烷-1,1-二基、全氟乙烷-1,2-二基、3-氟丙烷-1,2-二基、3,3,3-三氟丙烷-1,1-二基、1,1-二氟丙烷-1,3-二基、全氟丙烷-1,1-二基、全氟丙烷-1,2-二基、全氟丙烷-1,3-二基、全氟丙烷-2,2-二基、2-甲基-2-氟丙烷-1,3-二基、3,4,4-三氟丁烷-1,2-二基、4,4,4-三氟丁烷-1,3-二基、2,2,3,3-四氟丁烷-1,4-二基、全氟丁烷-1,1-二基、全氟丁烷-1,2-二基、全氟丁烷-1,3-二基、全氟丁烷-1,4-二基、1-氟戊烷-1,1-二基、4,5,5-三氟戊烷-1,5-二基、2,2,3,3,4,4-六氟戊烷-1,5-二基、全氟戊烷-1,1-二基、全氟戊烷-1,2-二基、全氟戊烷-1,3-二基、全氟戊烷-1,4-二基、全氟戊烷-1,5-二基、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟己烷-1,6-二基、全氟己烷-1,1-二基、全氟己烷-1,2-二基、全氟己烷-1,3-二基、全氟己烷-1,4-二基、全氟己烷-1,5-二基、全氟己烷-1,6-二基等。

[0057] 作为氟代烷烃二基,优选碳原子数1~6的全氟烷烃二基(即,与烷烃二基的碳原子结合的氢原子的全部被氟原子取代的产物),特别优选全氟甲烷二基、全氟乙烷-1,2-二基、全氟丙烷-1,3-二基、全氟丙烷-2,2-二基、全氟丁烷-1,4-二基、全氟戊烷-1,5-二基、全氟己烷-1,6-二基等。

[0058] 式(1)和(2)中,Ar¹~Ar³各自独立地表示碳原子数6~20的亚芳基或碳原子数2~20的亚杂芳基。这些基团可以被卤素原子、硝基或氰基、或者可被Z¹取代的、碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基或碳原子数2~20的炔基、或者可被Z²取代的、碳原子数6~20的芳基或碳原子数2~20的杂芳基取代。另外,各Ar¹、各Ar²和Ar³可彼此相同也可不同,从聚合物的合成的容易性的观点出发,优选为相同的基团。

[0059] 作为Ar¹~Ar³,优选来自苄、苯、萘、联苯或它们的衍生物的基团。特别地,作为Ar¹~Ar³,优选由下述式(3)表示的基团。

[0060] [化4]



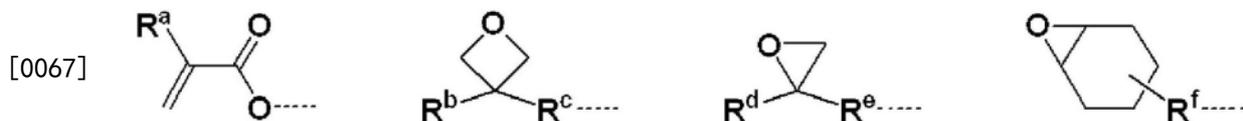
[0062] 式(3)中, R^{11} 和 R^{12} 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、碳原子数2~20的炔基、碳原子数6~20的芳基、或碳原子数2~20的杂芳基。这些中,从对于在清漆中使用的溶剂的溶解性的观点出发,优选 R^{11} 和 R^{12} 都为烷基。作为上述烷基,特别优选碳原子数为4~10的烷基。

[0063] R^{13} 和 R^{14} 各自独立地表示卤素原子、硝基或氰基、或者可被 Z^1 取代的、碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基或碳原子数2~20的炔基、或者可被 Z^2 取代的、碳原子数6~20的芳基或碳原子数2~20的杂芳基。另外,在 R^{13} 和 R^{14} 各自存在2个以上的情况下,各 R^{13} 和 R^{14} 可彼此相同也可不同。

[0064] 式(3)中, a 和 b 各自独立地表示0~3的整数,从提高原料化合物的获得容易性、本发明的聚合物的溶解性、电荷传输性等的观点出发,优选0~2,更优选0或1,最优选0。特别优选 a 和 b 都为0。

[0065] 式(1)和(2)中, $X^1\sim X^4$ 各自独立地表示交联性基团。作为上述交联性基团,优选含有聚合性碳碳双键、或者环氧乙烷环或氧杂环丁烷环的基团。具体地,优选选自由下述式表示的基团。

[0066] [化5]



[0068] 式中, R^a 表示氢原子或甲基。 R^b 和 R^d 各自独立地表示氢原子、或碳原子数1~6的烷基,优选甲基、乙基。 R^c 、 R^e 和 R^f 各自独立地表示可含有氧原子、硫原子或氮原子的碳原子数1~8的亚烷基。作为 R^c 、 R^e 和 R^f ,优选可含有氧原子的碳原子数1~8的亚烷基。虚线表示键合端。

[0069] 式(1)和(2)中, $Y^1\sim Y^4$ 各自独立地表示单键或碳原子数6~20的亚芳基。作为上述亚芳基,可列举出1,3-亚苯基、1,4-亚苯基、1,5-亚萘基、1,6-亚萘基、1,7-亚萘基、2,6-亚萘基、4,4'-亚联苯基等。这些中,作为 $Y^1\sim Y^4$,优选单键、1,3-亚苯基、1,4-亚苯基。另外,各 Y^1 、各 Y^2 、各 Y^3 和各 Y^4 可彼此相同也可不同,从单体的容易合成性的观点出发,优选为相同的基团。

[0070] 式(1)和(2)中, $R^1\sim R^{10}$ 各自独立地表示卤素原子、硝基或氰基、或者可被 Z^1 取代的、碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、碳原子数2~20的炔基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数2~20的烯氧基或碳原子数2~20的炔氧基、或者可被 Z^2 取代的、碳原子数6~20的芳基、碳原子数2~20的杂芳基、碳原子数6~20的芳氧基或碳原子数2~20的杂芳氧基。另外,在 $R^1\sim R^{10}$ 各自存在2个以上的情况下,各 $R^1\sim R^{10}$ 可彼此相同也可不同。

[0071] Z^1 表示卤素原子、硝基或氰基、或者可被 Z^3 取代的、碳原子数6~20的芳基、碳原子数2~20的杂芳基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数2~20的烯氧基、碳原子数2~20的炔

氧基、碳原子数6~20的芳基或碳原子数2~20的杂芳基。

[0072] Z^2 表示卤素原子、硝基或氰基、或者可被 Z^3 取代的、碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、碳原子数2~20的炔基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数2~20的烯氧基、碳原子数2~20的炔氧基、碳原子数6~20的芳基或碳原子数2~20的杂芳基。

[0073] Z^3 表示卤素原子、硝基或氰基。

[0074] 作为卤素原子,可列举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

[0075] 作为碳原子数1~20的烷基,直链状、分支状、环状的烷基均可,作为其具体例,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等碳原子数1~20的直链状或分支状烷基;环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、双环丁基、双环戊基、双环己基、双环庚基、双环辛基、双环壬基、双环癸基等碳原子数3~20的环状烷基。

[0076] 作为碳原子数2~20的烯基,直链状、分支状、环状的烯基均可,作为其具体例,可列举出乙烯基、正-1-丙烯基、正-2-丙烯基、1-甲基乙烯基、正-1-丁烯基、正-2-丁烯基、正-3-丁烯基、2-甲基-1-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-乙基乙烯基、1-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、正-1-戊烯基、正-1-癸烯基、正-1-二十碳烯基等。

[0077] 作为碳原子数2~20的炔基,直链状、分支状、环状的炔基均可,作为其具体例,可列举出乙炔基、正-1-丙炔基、正-2-丙炔基、正-1-丁炔基、正-2-丁炔基、正-3-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基、正-1-戊炔基、正-2-戊炔基、正-3-戊炔基、正-4-戊炔基、1-甲基-正-丁炔基、2-甲基-正-丁炔基、3-甲基-正-丁炔基、1,1-二甲基-正-丙炔基、正-1-己炔基、正-1-癸炔基、正-1-十五碳炔基、正-1-二十碳炔基等。

[0078] 作为碳原子数6~20的芳基的具体例,可列举出苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基等。

[0079] 作为碳原子数2~20的杂芳基的具体例,可列举出2-噁吩基、3-噁吩基、2-呋喃基、3-呋喃基、2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、3-异噁唑基、4-异噁唑基、5-异噁唑基、2-噻唑基、4-噻唑基、5-噻唑基、3-异噻唑基、4-异噻唑基、5-异噻唑基、2-咪唑基、4-咪唑基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基等。

[0080] 作为碳原子数1~20的烷氧基,直链状、分支状、环状的烷氧基均可,作为其具体例,可列举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、正壬氧基、正癸氧基等碳原子数1~20的直链状或分支状烷氧基;环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环庚氧基、环辛氧基、环壬氧基、环癸氧基、双环丁氧基、双环戊氧基、双环己氧基、双环庚氧基、双环辛氧基、双环壬氧基、双环癸氧基等碳原子数3~20的环状烷氧基。

[0081] 作为碳原子数2~20的烯氧基,直链状、分支状、环状的烯氧基均可,作为其具体例,可列举出乙烯氧基、正-1-丙烯氧基、正-2-丙烯氧基、1-甲基乙烯氧基、正-1-丁烯氧基、正-2-丁烯氧基、正-3-丁烯氧基、2-甲基-1-丙烯氧基、2-甲基-2-丙烯氧基、1-乙基乙烯氧基、1-甲基-1-丙烯氧基、1-甲基-2-丙烯氧基、正-1-戊烯氧基、正-1-癸烯氧基、正-1-二十碳烯氧基等。

[0082] 作为碳原子数2~20的炔氧基,直链状、分支状、环状的炔氧基均可,作为其具体例,可列举出乙炔氧基、正-1-丙炔氧基、正-2-丙炔氧基、正-1-丁炔氧基、正-2-丁炔氧基、

正-3-丁炔氧基、1-甲基-2-丙炔氧基、正-1-戊炔氧基、正-2-戊炔氧基、正-3-戊炔氧基、正-4-戊炔氧基、1-甲基-正-丁炔氧基、2-甲基-正-丁炔氧基、3-甲基-正-丁炔氧基、1,1-二甲基-正-丙炔氧基、正-1-己炔氧基、正-1-癸炔氧基、正-1-十五碳炔氧基、正-1-二十碳炔氧基等。

[0083] 作为碳原子数6~20的芳氧基的具体例,可列举出苯氧基、1-萘氧基、2-萘氧基、1-蒎氧基、2-蒎氧基、9-蒎氧基、1-菲氧基、2-菲氧基、3-菲氧基、4-菲氧基、9-菲氧基等。

[0084] 作为碳原子数2~20的杂芳氧基的具体例,可列举出2-噻吩氧基、3-噻吩氧基、2-呋喃氧基、3-呋喃氧基、2-噁唑氧基、4-噁唑氧基、5-噁唑氧基、3-异噁唑氧基、4-异噁唑氧基、5-异噁唑氧基、2-噻唑氧基、4-噻唑氧基、5-噻唑氧基、3-异噻唑氧基、4-异噻唑氧基、5-异噻唑氧基、2-咪唑氧基、4-咪唑氧基、2-吡啶氧基、3-吡啶氧基、4-吡啶氧基等。

[0085] 作为 $R^1 \sim R^{10}$,优选碳原子数1~6的烷基,更优选甲基、乙基。

[0086] 式(1)和(2)中,p、q、t、u、w和x各自独立地表示0~4的整数,r、s、y和z各自独立地表示0~5的整数,从提高原料化合物的获得容易性、本发明的聚合物的溶解性、电荷传输性等观点出发,优选0~2,更优选0或1。

[0087] 式(1)中,m和n分别表示式(1)中的左边的重复单元(以下称为重复单元m)和右边的重复单元(以下称为重复单元n)的组成比,表示满足 $0 \leq m \leq 1$ 、 $0 < n \leq 1$ 且 $m+n=1$ 的正数。由式(1)表示的含有氟原子的聚合物含有重复单元n作为必要单元,可只含有重复单元n,也可含有重复单元m和n这两者。在由式(1)表示的含有氟原子的聚合物含有重复单元m和n这两者的情况下,m和n优选满足 $0.1 \leq m < 1$ 、 $0 < n \leq 0.9$,更优选满足 $0.5 \leq m \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq n \leq 0.5$,进一步优选满足 $0.8 \leq m \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq n \leq 0.2$ 。

[0088] 式(2)中,k表示1以上的整数.k优选500以下,更优选100以下,进一步优选50以下。

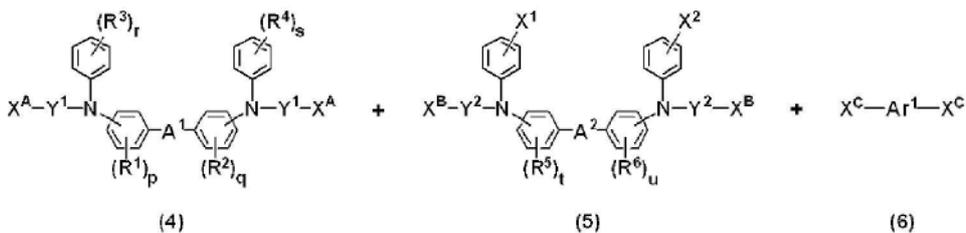
[0089] 就本发明的含有氟原子的聚合物的重均分子量(M_w)的下限而言,从提高该聚合物的电荷传输性的观点出发,优选为1,000,更优选为3,000,进一步优选为5,000,就其上限而言,从提高该聚合物的溶解性的观点出发,优选为500,000,更优选为100,000,进一步优选为50,000。应予说明,在本发明中, M_w 为采用凝胶渗透色谱(GPC)得到的聚苯乙烯换算测定值。

[0090] [含有氟原子的聚合物的合成方法]

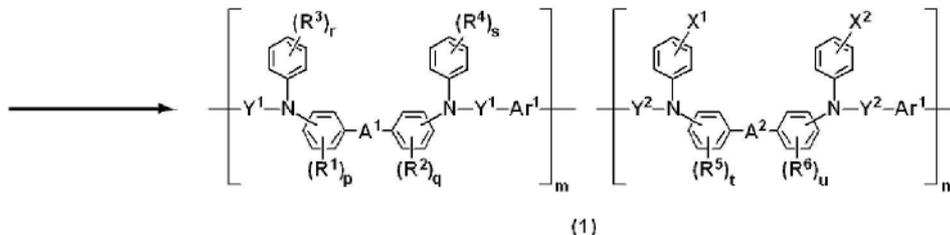
[0091] 作为由式(1)表示的含有氟原子的聚合物的合成方法,在 Y^1 和 Y^2 为亚芳基的情况下,优选利用了偶合反应的缩聚。作为上述偶合反应,并无特别限定。例如,在采用铃木-宫浦偶合反应进行合成的情况下,如由下述方案A表示那样,可列举出在催化剂的存在下使由式(4)表示的胺衍生物、由式(5)表示的胺衍生物和由式(6)表示的芳香族化合物反应的方法。

[0092] [化6]

[0093] 方案A

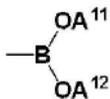


[0094]

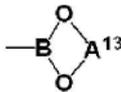


[0095] 式中, A^1 、 A^2 、 Ar^1 、 X^1 、 X^2 、 Y^1 、 Y^2 、 $R^1 \sim R^6$ 、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 和 u 与上述相同。 X^A 和 X^B 各自独立地表示卤素原子或拟卤素基团。 X^C 各自独立地表示由下述式 (7) 或 (8) 表示的基团。

[0096] [化7]



(7)



(8)

[0098] (式中, A^{11} 和 A^{12} 各自独立地表示氢原子、碳原子数 1~20 的烷基或碳原子数 6~20 的芳基。 A^{13} 表示碳原子数 1~20 的烷烃二基或碳原子数 6~20 的亚芳基。)

[0099] 作为卤素原子、烷基和芳基的具体例, 可列举出与上述的具体例相同的具体例。

[0100] 作为拟卤素基团, 可列举出甲磺酰氧基、三氟甲磺酰氧基、九氟丁磺酰氧基等氟烷基磺酰氧基; 苯磺酰氧基、甲苯磺酰氧基等芳香族磺酰氧基等。

[0101] 作为由 A^{13} 表示的碳原子数 1~20 的烷烃二基, 可列举出亚乙基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、2,2-二甲基丙烷-1,3-二基、2-乙基-2-甲基丙烷-1,3-二基、2,2-二乙基丙烷-1,3-二基、2-甲基-2-丙基丙烷-1,3-二基、丁烷-1,3-二基、丁烷-2,3-二基、丁烷-1,4-二基、2-甲基丁烷-2,3-二基、2,3-二甲基丁烷-2,3-二基、戊烷-1,3-二基、戊烷-1,5-二基、戊烷-2,3-二基、戊烷-2,4-二基、2-甲基戊烷-2,3-二基、3-甲基戊烷-2,3-二基、4-甲基戊烷-2,3-二基、2,3-二甲基戊烷-2,3-二基、3-甲基戊烷-2,4-二基、3-乙基戊烷-2,4-二基、3,3-二甲基戊烷-2,4-二基、3,3-二甲基戊烷-2,4-二基、2,4-二甲基戊烷-2,4-二基、己烷-1,6-二基、己烷-1,2-二基、己烷-1,3-二基、己烷-2,3-二基、己烷-2,4-二基、己烷-2,5-二基、2-甲基己烷-2,3-二基、4-甲基己烷-2,3-二基、3-甲基己烷-2,4-二基、2,3-二甲基己烷-2,4-二基、2,4-二甲基己烷-2,4-二基、2,5-二甲基己烷-2,4-二基、2-甲基己烷-2,5-二基、3-甲基己烷-2,5-二基、2,5-二甲基己烷-2,5-二基等。

[0102] 作为碳原子数 6~20 的亚芳基, 可列举出 1,2-亚苯基、1,2-亚萘基、2,3-亚萘基、1,8-亚萘基、1,2-亚蒎基、2,3-亚蒎基、1,2-亚菲基、3,4-亚菲基、9,10-亚菲基等。

[0103] 方案 A 的反应即使是无溶剂也可进行, 但通常使用溶剂进行。作为溶剂, 只要不阻碍反应, 全部能够使用, 例如可列举出四氢呋喃、1,4-二噁烷等环状醚; N,N -二甲基甲酰胺 (DMF)、 N,N -二甲基乙酰胺 (DMAc)、 N -甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 等酰胺; 甲基异丁基酮、环己酮

等酮；二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、氯苯等卤代烃；苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃。这些溶剂能够1种单独地使用或者将2种以上混合使用。这些中，特别优选1,4-二噁烷、甲苯、二甲苯等。

[0104] 作为上述反应中使用的催化剂，可列举出[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]钯(II)二氯化物(PdCl₂(dppf))、四(三苯基膦)钯(Pd(PPh₃)₄)、双(三苯基膦)二氯化钯(Pd(PPh₃)₂Cl₂)、双(亚苄基丙酮)钯(Pd(dba)₂)、三(亚苄基丙酮)二钯(Pd₂(dba)₃)、双(三叔丁基膦)钯(Pd(P-t-Bu₃)₂)、醋酸钯(II)(Pd(OAc)₂)等钯催化剂等。

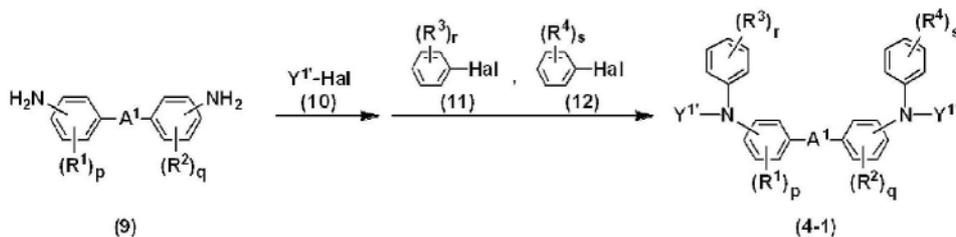
[0105] 就由式(6)表示的芳香族化合物的进料比而言，相对于由式(4)表示的胺衍生物和由式(5)表示的胺衍生物的合计，用摩尔比表示，优选0.83~1.2。再有，就由式(4)表示的胺衍生物和由式(5)表示的胺衍生物的进料比而言，可适当地设定以使重复单元m和n的组成比成为上述的范围。

[0106] 上述反应的反应温度通常为40~200℃。根据反应温度适当地设定反应时间，通常为30分钟至50小时左右。

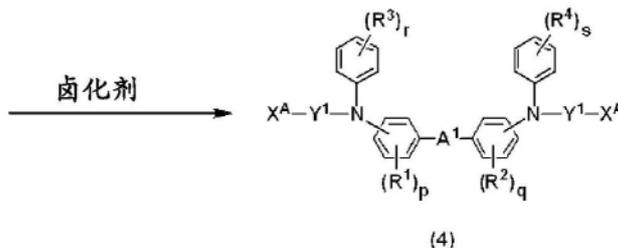
[0107] 由式(4)表示的胺衍生物能够如由下述方案B表示那样，通过在催化剂存在下使由式(9)表示的胺化合物与由式(10)表示的卤化化合物进行缩合反应，使得到的化合物进一步与由式(11)表示的卤化化合物和由式(12)表示的卤化化合物进行缩合反应，合成了由式(4-1)表示的胺衍生物后，使得到的胺衍生物与公知的卤化剂反应而合成。

[0108] [化8]

[0109] 方案B



[0110]

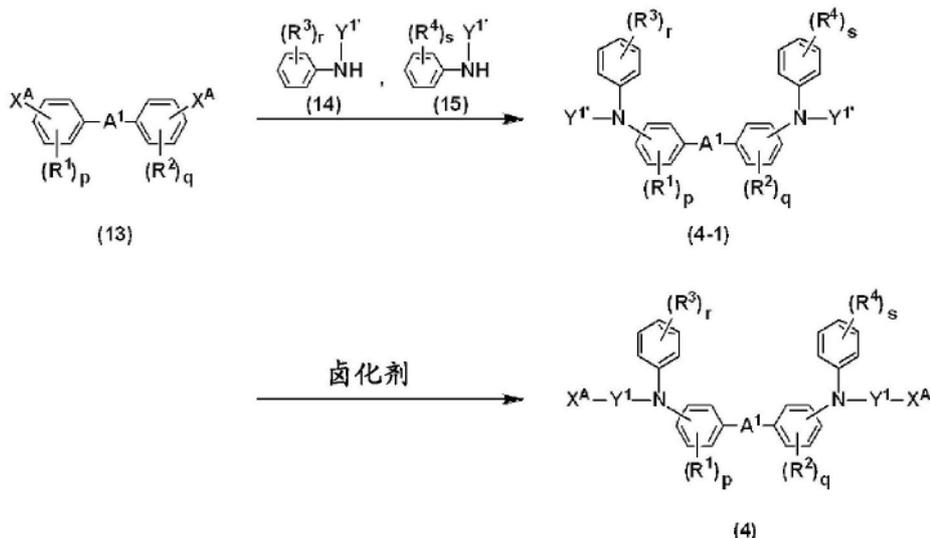


[0111] (式中,A¹、R¹~R⁴、Y^{1'}、X^A、p、q、r和s与上述相同。Y^{1'}表示碳原子数6~20的芳基。Hal表示卤素原子或拟卤素基团。)

[0112] 另外，由式(4)表示的胺衍生物也能够如由下述方案C表示那样，通过在催化剂存在下使由式(13)表示的卤化化合物和由式(14)表示的胺化合物和由式(15)表示的胺化合物进行缩合反应，合成了由式(4-1)表示的胺衍生物后，使得到的胺衍生物与公知的卤化剂反应而合成。

[0113] [化9]

[0114] 方案C



[0115]

[0116] (式中, A^1 、 $R^1 \sim R^4$ 、 Y^1 、 $Y^{1'}$ 、 X^A 、 p 、 q 、 r 和 s 与上述相同。)

[0117] 就胺化合物与卤化化合物的进料比而言,相对于全部胺化合物的全部NH基的物质质量,可使全部卤化化合物的全部Ha1基成为当量以上,优选1~1.5当量左右。

[0118] 作为催化剂,例如可列举出氯化铜、溴化铜、碘化铜等铜催化剂; $Pd(PPh_3)_4$ 、 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ 、 $Pd(dba)_2$ 、 $Pd_2(dba)_3$ 、 $Pd(P-t-Bu_3)_2$ 、 $Pd(OAc)_2$ 等钯催化剂等。这些催化剂可1种单独地使用,也可将2种以上组合使用。另外,这些催化剂可与公知的适合的配体一起使用。

[0119] 就催化剂的使用量而言,相对于卤化化合物1mol,能够设为0.0001~0.5mol,优选0.001~0.1mol左右。另外,在使用配体的情况下,就其使用量而言,相对于使用的金属络合物,能够设为0.5~50当量,优选1~10当量。

[0120] 作为卤化剂,能够使用公知的卤化剂,具体地,可列举出N-溴琥珀酰亚胺等。

[0121] 就卤化剂的使用量而言,相对于由式(4-1)表示的化合物1mol,优选4~6mol左右。

[0122] 方案B和C中所示的各反应可在溶剂中进行。在使用溶剂的情况下,只要对反应不产生不良影响,对其种类并无特别限定。其中,作为可在缩合反应中优选使用的溶剂的具体例,可列举出脂肪族烃(戊烷、正己烷、正辛烷、正癸烷、十氢萘等)、卤代脂肪族烃(氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷、四氯化碳等)、芳香族烃(苯、硝基苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、均三甲基苯等)、醚(二乙基醚、二异丙基醚、叔丁基甲基醚、四氢呋喃(THF)、二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷等)、酰胺(N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺等)、内酰胺和内酯(N-甲基吡咯烷酮、 γ -丁内酯等)、脲衍生物(N,N-二甲基咪唑啉酮、四甲基脲等)、亚砜(二甲基亚砜、环丁砜等)、腈(乙腈、丙腈、丁腈等)等。另外,作为可在与卤化剂的反应中优选使用的溶剂的具体例,除了作为可在缩合反应中使用的溶剂例示的溶剂以外,可列举出卤代芳香族烃(氯苯、溴苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯等)等。再有,溶剂可以1种单独地使用,也可将2种以上混合使用。

[0123] 反应温度可在使用的溶剂的熔点至沸点的范围适当地设定,特别地,优选0~200℃左右,更优选20~150℃。

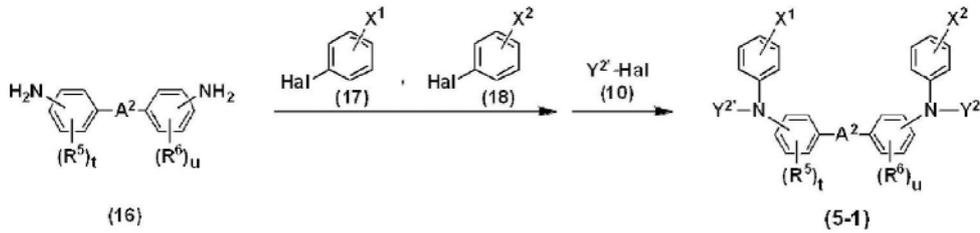
[0124] 反应结束后,按照常规方法进行后处理,能够得到目标的胺衍生物。

[0125] 由式(5)表示的胺衍生物能够如由下述方案D表示那样,通过在催化剂存在下使由式(16)表示的胺化合物和由式(17)表示的卤化化合物和由式(18)表示的卤化化合物反应,

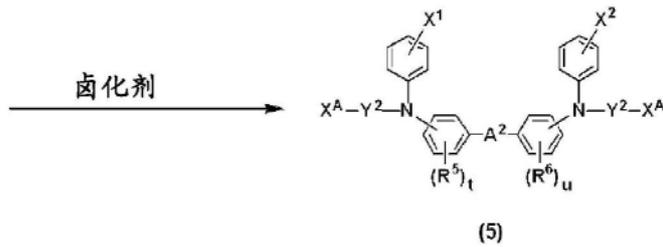
使得到的化合物进一步与由式(10)表示的卤化化合物反应,合成了由式(5-1)表示的胺衍生物后,使得到的胺衍生物与公知的卤化剂反应而合成。

[0126] [化10]

[0127] 方案D



[0128]



[0129] (式中, A^2 、 R^5 、 R^6 、 X^1 、 X^2 、 Y^2 、 X^A 、Hal、t和u与上述相同。 Y^2 表示碳原子数6~20的芳基。)

[0130] 就胺化合物和卤化化合物的进料比而言,相对于全部胺化合物的全部NH基的物质质量,可使全部卤化化合物的全部Hal基成为当量以上,优选1~1.5当量左右。

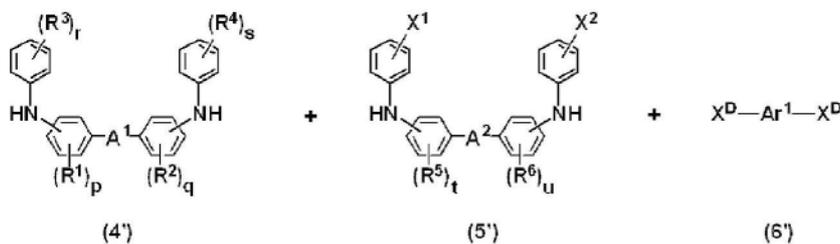
[0131] 在由方案D表示的反应中,可使用的催化剂、溶剂和卤化剂、它们的使用量以及反应条件与方案B和C的说明中所述的内容相同。

[0132] 由式(6)表示的芳香族化合物能够采用以往公知的方法合成。

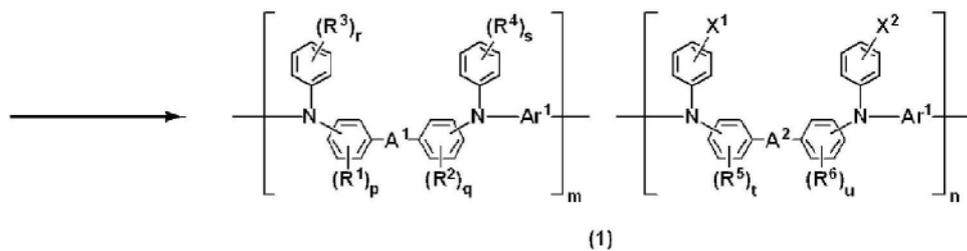
[0133] 在由式(1)表示的含有氟原子的聚合物中,在 Y^1 和 Y^2 为单键的情况下,例如可列举出如下方法:如由下述方案E表示那样,在催化剂的存在下使由式(4')表示的胺衍生物、由式(5')表示的胺衍生物和由式(6')表示的芳香族化合物反应。

[0134] [化11]

[0135] 方案E



[0136]



[0137] (式中, A^1 、 A^2 、 Ar^1 、 X^1 、 X^2 、 $R^1 \sim R^6$ 、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 和 u 与上述相同。 X^D 各自独立地表示卤素原子或拟卤素基团。)

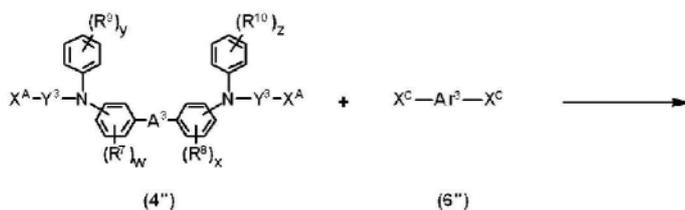
[0138] 由式(4')表示的胺衍生物能够按照方案B和C中所示的方法合成。另外,由式(5')表示的苯基胺衍生物能够按照方案D中所示的方法合成。由式(6')表示的化合物能够采用现有公知的方法合成。

[0139] 在由方案E表示的反应中,可使用的催化剂、溶剂和卤化剂、它们的使用量以及反应条件与方案A的说明中所述的内容相同。

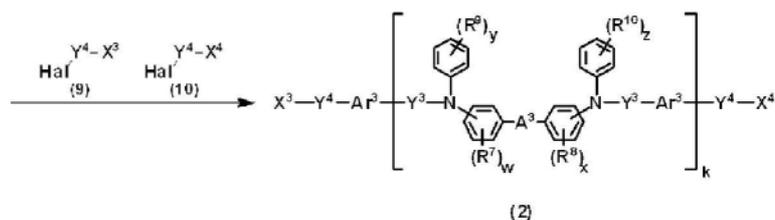
[0140] 由式(2)表示的含有氟原子的聚合物例如如由下述方案F表示那样,能够通过催化剂的帮助下使由式(4'')表示的胺衍生物和由式(6'')表示的芳香族化合物缩聚,使得到的聚合物与由式(9)和(10)表示的化合物反应,将末端封闭而合成。

[0141] [化12]

[0142] 方案F



[0143]



[0144] (式中, $R^7 \sim R^{10}$ 、 A^3 、 Ar^3 、 X^3 、 X^4 、 Y^3 、 Y^4 、 X^A 、 X^C 、 w 、 x 、 y 和 z 与上述相同。)

[0145] 在方案F中所示的反应中,缩聚、与由式(9)和(10)表示的化合物的反应能够采用与方案A中所示的反应中说明的条件同样的条件进行。

[0146] [电荷传输性物质]

[0147] 本发明的含有氟原子的聚合物能够适合作为电荷传输性物质使用。本发明中,电荷传输性与导电性同义,也与空穴传输性同义。电荷传输性物质可以是其自身具有电荷传输性,也可以是与掺杂剂一起使用时具有电荷传输性。电荷传输性清漆可以是其自身具有电荷传输性,也可以是采用其得到的固体膜具有电荷传输性。

[0148] [电荷传输性清漆]

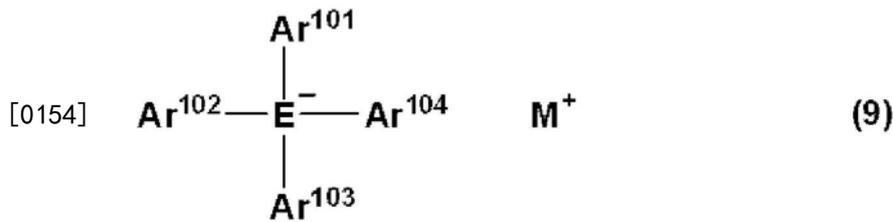
[0149] 本发明的电荷传输性清漆包含由上述含有氟原子的聚合物构成的电荷传输性物质、掺杂剂和有机溶剂。

[0150] 就包含上述含有氟原子的聚合物的电荷传输性物质的含量而言,从抑制电荷传输性物质的析出的观点出发,优选清漆中的0.1~20质量%左右。

[0151] [掺杂剂]

[0152] 上述掺杂剂只要在后述的有机溶剂中溶解,则并无特别限定,优选由下述式(9)表示的离子化合物。

[0153] [化13]



[0155] 式(9)中,E表示长周期型周期表的第13族元素,Ar¹⁰¹~Ar¹⁰⁴各自独立地表示碳原子数6~20的芳基或碳原子数2~20的杂芳基,可被氟原子、氯原子、溴原子等卤素原子、氰基、硝基、乙酰基等碳原子数2~12的酰基、或者三氟甲基等碳原子数1~10的卤代烷基取代。

[0156] 作为上述第13族元素,优选硼原子、铝原子、镓原子,更优选硼原子。作为碳原子数6~20的芳基和碳原子数2~20的杂芳基,可列举出与上述的基团同样的基团。

[0157] 式(9)中,M⁺表示鎇离子。作为上述鎇离子,可列举出碘鎇离子、铊离子、铋离子、铟离子、铊离子等,特别优选由下述式(10)表示的碘鎇离子。

[0158] [化14]



[0160] 式(10)中,R¹⁰¹和R¹⁰²各自独立地表示碳原子数1~12的烷基、碳原子数2~12的烯基、碳原子数2~12的炔基、碳原子数6~20的芳基或碳原子数2~20的杂芳基,可被卤素原子、氰基、硝基、碳原子数1~12的烷基、碳原子数2~12的烯基、碳原子数2~12的炔基、碳原子数6~20的芳基或碳原子数2~20的杂芳基取代。

[0161] 作为由式(9)表示的离子化合物,可使用市售品。

[0162] 就上述掺杂剂的含量而言,如果考虑元件特性,相对于电荷传输性物质,用质量比表示,优选0.01~10,更优选0.05~5,进一步优选0.1~3。

[0163] [不含氟原子的电荷传输性物质]

[0164] 本发明的电荷传输性清漆根据需要可包含不含氟原子的电荷传输性物质。作为这样的电荷传输性物质,可列举出苯胺衍生物、噻吩衍生物、吡咯衍生物等电荷传输性低聚物作为实例。电荷传输性低聚物的分子量通常为200~5,000,但从制备给予电荷传输性高的薄膜的清漆的观点出发,优选为300以上,更优选为400以上,进一步优选为500以上,从制备给予平坦性高的薄膜的均一清漆的观点出发,优选为4,000以下,更优选为3,000以下,进一步优选为2,000以下。

[0165] 上述电荷传输性低聚物中,如果考虑在有机溶剂中的溶解性和得到的薄膜的电荷传输性的平衡,则优选苯胺衍生物。作为苯胺衍生物,可列举出日本特开2002-151272号公报中记载的低聚苯胺衍生物、国际公开第2004/105446号中记载的低聚苯胺化合物、国际公开第2008/032617号中记载的低聚苯胺化合物、国际公开第2008/032616号中记载的低聚苯胺化合物、国际公开第2013/042623号中记载的芳基二胺化合物等。可列举出国际公开第2016/006674号中记载的苯胺衍生物等。

[0166] 另外,在使用不含氟原子的电荷传输性物质的情况下,就包含本发明的含有氟原子的聚合物的电荷传输性物质与不含氟原子的电荷传输性物质的使用比率而言,如果考虑进一步提高得到的有机EL元件的亮度特性,相对于不含氟原子的电荷传输性物质,用质量

比表示,包含本发明的含有氟原子的聚合物的电荷传输性物质优选为0.1~5左右,更优选为0.5~3左右,进一步优选为0.5~1左右。

[0167] [有机溶剂]

[0168] 作为制备电荷传输性清漆时使用的有机溶剂,能够使用可将电荷传输性物质和掺杂剂良好地溶解的高溶解性溶剂。本发明的含有氟原子的聚合物由于即使对于低极性溶剂而言溶解性也高,因此可将低极性溶剂作为高溶解性溶剂使用。

[0169] 作为高溶解性溶剂中的低极性溶剂,例如可列举出环己酮、茴香醚、氯仿、氯苯、甲苯、二甲苯、四氢化萘、环己基苯、3-苯氧基甲苯、苯甲酸甲酯等。另外,作为极性溶剂,例如可列举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等。这些溶剂可1种单独地使用或者将2种以上混合使用,其使用量能够设为清漆中使用的全部溶剂中的5~100质量%。

[0170] 再有,优选电荷传输性物质和掺杂剂均在上述溶剂中完全地溶解。

[0171] 另外,在本发明中,能够使清漆中含有至少1种在25℃下具有10~200mPa·s、特别是35~150mPa·s的粘度、常压(大气压)下沸点为50~300℃、特别是150~250℃的高粘度有机溶剂。通过加入这样的溶剂,清漆的粘度的调整变得容易,再现性良好地给予平坦性高的薄膜,与使用的涂布方法相符的清漆制备成为可能。

[0172] 作为高粘度有机溶剂,例如可列举出环己醇、乙二醇、乙二醇二缩水甘油醚、1,3-辛二醇、二甘醇、二丙二醇、三甘醇、三丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、丙二醇、己二醇等,但并不限于这些。

[0173] 在使用高粘度有机溶剂的情况下,其含量优选为固体不析出的范围内,只要固体不析出,在清漆中使用的全部溶剂中优选5~90质量%。

[0174] 进而,出于对于基板的润湿性的提高、溶剂的表面张力的调整、极性的调整、沸点的调整等目的,在清漆中使用的全部溶剂中也能够以1~90质量%、优选1~50质量%的比例混合其他溶剂。

[0175] 作为这样的溶剂,例如可列举出丙二醇单甲基醚、乙二醇单丁基醚、二甘醇二乙基醚、二甘醇单甲基醚、二甘醇二甲基醚、二甘醇单乙基醚乙酸酯、二甘醇单丁基醚乙酸酯、二丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、二甘醇单乙基醚、双丙酮醇、 γ -丁内酯、乳酸乙酯、乙酸正己酯等,但并不限于这些。这些溶剂能够1种单独地使用或者将2种以上混合使用。

[0176] 就本发明的清漆的粘度而言,根据制作的薄膜的厚度等、固体成分浓度适当地设定,通常在25℃下为1~50mPa·s。另外,就本发明中的电荷传输性清漆的固体成分浓度而言,考虑清漆的粘度和表面张力等、制作的薄膜的厚度等适当地设定,通常为0.1~10.0质量%左右,如果考虑提高清漆的涂布性,优选为0.5~5.0质量%,更优选为1.0~3.0质量%。应予说明,所谓固体成分,是指清漆的成分中除有机溶剂以外的成分。

[0177] [电荷传输性薄膜]

[0178] 通过将本发明的电荷传输性清漆在基材上涂布并烧成,从而能够在基材上形成电荷传输性薄膜。

[0179] 作为清漆的涂布方法,可列举出浸渍法、旋涂法、转印印刷法、辊涂法、毛刷涂布、喷墨法、喷涂法、狭缝式涂布法等,但并不限于这些。优选根据涂布方法来调节清漆的粘

度和表面张力。

[0180] 另外,在使用本发明的清漆的情况下,对烧成气氛也无特别限定,不仅是大气气氛,即使在氮等非活性气体、真空中也能够得到具有均一的成膜面和高电荷传输性的薄膜。

[0181] 就烧成温度而言,考虑得到的薄膜的用途、对得到的薄膜赋予的电荷传输性的程度等,大致在100~260℃的范围内适当地设定,用作有机EL元件的空穴注入层的情况下,优选140~250℃左右,更优选150~230℃左右。

[0182] 特别地,本发明的清漆具有可在不到200℃的低温下烧成的特征。即使是在这样的烧成条件下制作的薄膜,也具有高平坦性和高电荷传输性。

[0183] 再有,烧成时,为了使更高的均匀成膜性显现、或在基材上使反应进行,可给予两阶段以上的温度变化。例如可使用热板、烘箱等适当的设备进行加热。

[0184] 对电荷传输性薄膜的膜厚并无特别限定,在有机EL元件内使用的情况下,能够设为5~200nm左右,特别是在用作空穴注入传输层的情况下,优选10~100nm,更优选20~50nm,进一步优选25~45nm。作为使膜厚变化的方法,可列举出使清漆中的固体成分浓度变化、或使涂布时的基板上的溶液量变化等方法。

[0185] [有机EL元件]

[0186] 本发明的有机EL元件具有一对电极,在这些电极之间具有上述的本发明的电荷传输性薄膜。

[0187] 作为有机EL元件的代表性的构成,可列举出下述(a)~(f),但并不限定于这些。再有,在下述构成中,根据需要也能够设置在发光层与阳极之间设置电子阻挡层等,在发光层与阴极之间设置空穴(空穴)阻挡层等。另外,空穴注入层、空穴传输层或空穴注入传输层也可兼具作为电子阻挡层等的功能,电子注入层、电子传输层或电子注入传输层也可兼具作为空穴(空穴)阻挡层等的功能。

[0188] (a) 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

[0189] (b) 阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子注入传输层/阴极

[0190] (c) 阳极/空穴注入传输层/发光层/电子传输层/电子注入层/阴极

[0191] (d) 阳极/空穴注入传输层/发光层/电子注入传输层/阴极

[0192] (e) 阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/阴极

[0193] (f) 阳极/空穴注入传输层/发光层/阴极

[0194] “空穴注入层”、“空穴传输层”和“空穴注入传输层”是在发光层与阳极之间形成的层,具有将空穴从阳极传输到发光层的功能。在发光层与阳极之间只设置1层的空穴传输性材料的层的情况下,其为“空穴注入传输层”,在发光层与阳极之间设置2层以上的空穴传输性材料的层的情况下,靠近阳极的层为“空穴注入层”,其以外的层为“空穴传输层”。特别地,空穴注入层和空穴注入传输层使用不仅从阳极的空穴接受性优异、而且分别向空穴传输层和发光层的空穴注入性也优异的薄膜。

[0195] “电子注入层”、“电子传输层”和“电子注入传输层”是在发光层与阴极之间所形成的层,具有将电子从阴极传输到发光层的功能。在发光层与阴极之间只设置1层的电子传输性材料的层的情况下,其为“电子注入传输层”,在发光层与阴极之间设置2层以上的电子传输性材料的层的情况下,靠近阴极的层为“电子注入层”,其以外的层为“电子传输层”。

[0196] “发光层”为具有发光功能的有机层,采用掺杂体系的情况下,包含主体材料和掺

低聚噻吩类等空穴传输性低分子材料等。

[0204] 作为形成发光层的材料,可列举出三(8-羟基喹啉)铝(III) (Alq_3)、双(8-羟基喹啉)锌(II) (Znq_2)、双(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-(对-苯基苯酚)铝(III) ($BAlq$)、4,4'-双(2,2-二苯基乙烯基)联苯-9,10-二(萘-2-基)蒽、2-叔-丁基-9,10-二(萘-2-基)蒽、2,7-双[9,9-二(4-甲基苯基)-芴-2-基]-9,9-二(4-甲基苯基)芴、2-甲基-9,10-双(萘-2-基)蒽、2-(9,9-螺双芴-2-基)-9,9-螺双芴、2,7-双(9,9-螺双芴-2-基)-9,9-螺双芴、2-[9,9-二(4-甲基苯基)-芴-2-基]-9,9-二(4-甲基苯基)芴、2,2'-二萘基-9,9-螺双芴、1,3,5-三(萘-1-基)苯、9,9-双[4-(萘基)苯基]-9H-芴、2,2'-联(9,10-二苯基蒽)、2,7-二萘基-9,9-螺双芴、1,4-二(萘-1-基)苯、1,3-二(萘-1-基)苯、6,13-二(联苯-4-基)并五苯、3,9-二(萘-2-基)芴、3,10-二(萘-2-基)芴、三[4-(萘基)-苯基]胺、10,10'-二(联苯-4-基)-9,9'-联蒽、N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基-[1,1':4',1":4",1"'-四联苯]-4,4"''-二胺、4,4'-二[10-(萘-1-基)蒽-9-基]联苯、二苯并{[f,f']-4,4',7,7'-四苯基}二茚并[1,2,3-cd:1',2',3'-lm]芴、1-(7-(9,9'-联蒽-10-基)-9,9-二甲基-9H-芴-2-基)萘、1-(7-(9,9'-联蒽-10-基)-9,9-二己基-9H-芴-2-基)萘、1,3-双(咪唑-9-基)苯、1,3,5-三(咪唑-9-基)苯、4,4',4"''-三(咪唑-9-基)三苯基胺、4,4'-双(咪唑-9-基)联苯(CBP)、4,4'-双(咪唑-9-基)-2,2'-二甲基联苯、2,7-双(咪唑-9-基)-9,9-二甲基芴、2,2',7,7'-四(咪唑-9-基)-9,9-螺双芴、2,7-双(咪唑-9-基)-9,9-二(对-甲苯基)芴、9,9-双[4-(咪唑-9-基)-苯基]芴、2,7-双(咪唑-9-基)-9,9-螺双芴、1,4-双(三苯基甲硅烷基)苯、1,3-双(三苯基甲硅烷基)苯、双(4-N,N-二乙基氨基-2-甲基苯基)-4-甲基苯基甲烷、2,7-双(咪唑-9-基)-9,9-二辛基芴、4,4"''-二(三苯基甲硅烷基)-对-三联苯、4,4'-二(三苯基甲硅烷基)联苯、9-(4-叔-丁基苯基)-3,6-双(三苯基甲硅烷基)-9H-咪唑、9-(4-叔-丁基苯基)-3,6-二(三苯基甲硅烷基)-9H-咪唑、9-(4-叔-丁基苯基)-3,6-双(9-(4-甲氧基苯基)-9H-芴-9-基)-9H-咪唑、2,6-双(3-(9H-咪唑-9-基)苯基)吡啶、三苯基(4-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基)硅烷、9,9-二甲基-N,N-二苯基-7-(4-(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)苯基)-9H-芴-2-胺、3,5-双(3-(9H-咪唑-9-基)苯基)吡啶、9,9-螺双芴-2-基-二苯基-氧化膦、9,9'-(5-(三苯基甲硅烷基)-1,3-亚苯基)双(9H-咪唑)、3-(2,7-双(二苯基磷酰基)-9-苯基-9H-芴-9-基)-9-苯基-9H-咪唑、4,4,8,8,12,12-六(对-甲苯基)-4H-8H-12H-12C-氮杂二苯并[cd,mn]萘、4,7-二(9H-咪唑-9-基)-1,10-菲咯啉、2,2'-双(4-(咪唑-9-基)苯基)联苯、2,8-双(二苯基磷酰基)二苯并[b,d]噻吩、双(2-甲基苯基)二苯基硅烷、双[3,5-二(9H-咪唑-9-基)苯基]二苯基硅烷、3,6-双(咪唑-9-基)-9-(2-乙基-己基)-9H-咪唑、3-(二苯基磷酰基)-9-(4-(二苯基磷酰基)苯基)-9H-咪唑、3,6-双[(3,5-二苯基)苯基]-9-苯基咪唑等。可通过将这些材料与发光性掺杂剂共蒸镀而形成发光层。

[0205] 作为发光性掺杂剂,可列举出3-(2-苯并噻唑基)-7-(二乙基氨基)香豆素、2,3,6,7-四氢-1,1,7,7-四甲基-1H,5H,11H-10-(2-苯并噻唑基)喹啉并[9,9a,1gh]香豆素、喹吖啶酮、N,N'-二甲基-喹吖啶酮、三(2-苯基吡啶)铱(III) ($Ir(ppy)_3$)、双(2-苯基吡啶)(乙酰丙酮)铱(III) ($Ir(ppy)_2(acac)$)、三[2-(对-甲苯基)吡啶]铱(III) ($Ir(mppy)_3$)、9,10-双[N,N-二(对-甲苯基)氨基]蒽、9,10-双[苯基(间-甲苯基)氨基]蒽、双[2-(2-羟基苯基)苯并噻唑]锌(II)、 $N^{10},N^{10},N^{10},N^{10}$ -四(对-甲苯基)-9,9'-联蒽-10,10'-二胺、 $N^{10},N^{10},N^{10},N^{10}$ -四苯基-9,9'-联蒽-10,10'-二胺、 N^{10},N^{10} -二苯基- N^{10},N^{10} -二萘基-9,9'-联蒽-10,10'-二

胺、4,4'-双(9-乙基-3-咪唑亚乙烯基)-1,1'-联苯、茈、2,5,8,11-四-叔-丁基茈、1,4-双[2-(3-N-乙基咪唑基)乙烯基]苯、4,4'-双[4-(二-对-甲苯基氨基)苯乙烯基]联苯、4-(二-对-甲苯基氨基)-4'-[(二-对-甲苯基氨基)苯乙烯基]均二苯乙炔、双[3,5-二氟-2-(2-吡啶基)苯基-(2-羧基吡啶基)]铱(III)、4,4'-双[4-(二苯基氨基)苯乙烯基]联苯、双(2,4-二氟苯基吡啶)四(1-吡啶基)硼酸酯铱(III)、N,N'-双(萘-2-基)-N,N'-双(苯基)-三(9,9-二甲基亚芴基)、2,7-双[2-[苯基(间-甲苯基)氨基]-9,9-二甲基-芴-7-基]-9,9-二甲基-芴、N-(4-(E)-2-(6(E)-4-(二苯基氨基)苯乙烯基)萘-2-基)乙烯基)苯基)-N-苯基苯胺、fac-铱(III)三(1-苯基-3-甲基苯并咪唑啉-2-亚基-C,C²)、mer-铱(III)三(1-苯基-3-甲基苯并咪唑啉-2-亚基-C,C²)、2,7-双[4-(二苯基氨基)苯乙烯基]-9,9-螺双芴、6-甲基-2-(4-(9-(4-(6-甲基苯并[d]噻唑-2-基)苯基)蒽-10-基)苯基)苯并[d]噻唑、1,4-二[4-(N,N-二苯基)氨基]苯乙炔基苯、1,4-双(4-(9H-咪唑-9-基)苯乙烯基)苯、(E)-6-(4-(二苯基氨基)苯乙烯基)-N,N-二苯基萘-2-胺、双(2,4-二氟苯基吡啶)(5-(吡啶-2-基)-1H-四唑)铱(III)、双(3-三氟甲基-5-(2-吡啶基)吡啶)((2,4-二氟苄基)二苯基次磷酸酯(ホスフィンート))铱(III)、双(3-三氟甲基-5-(2-吡啶基)吡啶)(苄基二苯基次磷酸酯)铱(III)、双(1-(2,4-二氟苄基)-3-甲基苯并咪唑鎓)(3-(三氟甲基)-5-(2-吡啶基)-1,2,4-三唑)铱(III)、双(3-三氟甲基-5-(2-吡啶基)吡啶)(4',6'-二氟苯基吡啶)铱(III)、双(4',6'-二氟苯基吡啶)(3,5-双(三氟甲基)-2-(2'-吡啶基)吡咯)铱(III)、双(4',6'-二氟苯基吡啶)(3-(三氟甲基)-5-(2-吡啶基)-1,2,4-三唑)铱(III)、(Z)-6-均三甲苯基-N-(6-均三甲苯基喹啉-2(1H)-亚基)喹啉-2-胺-BF₂、(E)-2-(2-(4-(二甲基氨基)苯乙烯基)-6-甲基-4H-吡喃-4-亚基)丙二腈、4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-久洛尼定基(ジュロリジル)-9-烯基-4H-吡喃、4-(二氰基亚甲基)-2-叔-丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛尼定-4-基-乙炔基)-4H-吡喃、三(二苯甲酰基甲烷)菲咯啉铱(III)、5,6,11,12-四苯基并四苯、双(2-苯并[b]噻吩-2-基-吡啶)(乙酰丙酮)铱(III)、三(1-苯基异喹啉)铱(III)、双(1-苯基异喹啉)(乙酰丙酮)铱(III)、双[1-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-异喹啉](乙酰丙酮)铱(III)、双[2-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)喹啉](乙酰丙酮)铱(III)、三[4,4'-二-叔-丁基-(2,2')-联吡啶]钌(III)·双(六氟磷酸盐)、三(2-苯基喹啉)铱(III)、双(2-苯基喹啉)(乙酰丙酮)铱(III)、2,8-二-叔-丁基-5,11-双(4-叔-丁基苯基)-6,12-二苯基并四苯、双(2-苯基苯并噻唑)(乙酰丙酮)铱(III)、5,10,15,20-四苯基四苯并卟啉铂、钌(II)双(3-三氟甲基-5-(2-吡啶)-吡啶)二甲基苯基膦、钌(II)双(3-(三氟甲基)-5-(4-叔-丁基吡啶基)-1,2,4-三唑)二苯基甲基膦、钌(II)双(3-(三氟甲基)-5-(2-吡啶基)-1,2,4-三唑)二甲基苯基膦、钌(II)双(3-(三氟甲基)-5-(4-叔-丁基吡啶基)-1,2,4-三唑)二甲基苯基膦、双[2-(4-正-己基苯基)喹啉](乙酰丙酮)铱(III)、三[2-(4-正-己基苯基)喹啉]铱(III)、三[2-苯基-4-甲基喹啉]铱(III)、双(2-苯基喹啉)(2-(3-甲基苯基)吡啶)铱(III)、双(2-(9,9-二乙基-芴-2-基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑)(乙酰丙酮)铱(III)、双(2-苯基吡啶)(3-(吡啶-2-基)-2H-色烯-2-酮)铱(III)、双(2-苯基喹啉)(2,2,6,6-四甲基庚烷-3,5-二酮)铱(III)、双(苯基异喹啉)(2,2,6,6-四甲基庚烷-3,5-二酮)铱(III)、双(4-苯基噻吩并[3,2-c]吡啶合-N,C²)乙酰丙酮铱(III)、(E)-2-(2-叔-丁基-6-(2-(2,6,6-三甲基-2,4,5,6-四氢-1H-吡咯并[3,2,1-ij]喹啉-8-基)乙炔基)-4H-吡喃-4-亚基)丙二腈、双(3-三氟甲基-5-(1-异喹啉基)吡啶)(甲基

二苯基膦) 钨、双[(4-正-己基苯基) 异喹啉] (乙酰丙酮) 铱(III)、八乙基卟吩铂(II)、双(2-甲基二苯并[f,h]喹啉) (乙酰丙酮) 铱(III)、三[(4-正-己基苯基) 异喹啉(キノキノリン)] 铱(III) 等。

[0206] 作为形成电子传输层的材料,可列举出8-羟基喹啉醇(ヒドロキシキノリノレート)-锂、2,2',2''-(1,3,5-苯三基(ベンジントリル))-三(1-苯基-1-H-苯并咪唑)、2-(4-联苯)5-(4-叔-丁基苯基)-1,3,4-噁二唑、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉、双(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-(苯基苯酚) 铝、1,3-双[2-(2,2'-联吡啶-6-基)-1,3,4-噁二唑(オキサジアゾ)-5-基] 苯、6,6'-双[5-(联苯-4-基)-1,3,4-噁二唑-2-基]-2,2'-联吡啶、3-(4-联苯)-4-苯基-5-叔-丁基苯基-1,2,4-三唑、4-(萘-1-基)-3,5-二苯基-4H-1,2,4-三唑、2,9-双(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉、2,7-双[2-(2,2'-联吡啶-6-基)-1,3,4-噁二唑-5-基]-9,9-二甲基芴、1,3-双[2-(4-叔-丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-5-基] 苯、三(2,4,6-三甲基-3-(吡啶-3-基) 苯基) 硼烷、1-甲基-2-(4-(萘-2-基) 苯基)-1H-咪唑并[4,5f][1,10]菲咯啉、2-(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉、苯基-二苝基氧化膦、3,3',5,5'-四[(间-吡啶基)-苯-3-基] 联苯、1,3,5-三[(3-吡啶基)-苯-3-基] 苯、4,4'-双(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基) 联苯、1,3-双[3,5-二(吡啶-3-基) 苯基] 苯、双(10-羟基苯并[h]喹啉) 铍、二苯基双(4-(吡啶-3-基) 苯基) 硅烷、3,5-二(苝-1-基) 吡啶等。

[0207] 作为形成电子注入层的材料,可列举出氧化锂(Li₂O)、氧化镁(MgO)、氧化铝(Al₂O₃)、氟化锂(LiF)、氟化钠(NaF)、氟化镁(MgF₂)、氟化铯(CsF)、氟化锶(SrF₂)、三氧化钼(MoO₃)、铝、乙酰丙酮锂(Li(acac))、醋酸锂、苯甲酸锂等。

[0208] 作为阴极材料,可列举出铝、镁-银合金、铝-锂合金、锂、钠、钾、铯等。

[0209] 另外,由本发明的电荷传输性清漆得到的薄膜为空穴注入层时的本发明的有机EL元件的制作方法的其他例子如下所述。

[0210] 在上述的有机EL元件制作方法中,通过代替进行空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层的真空蒸镀操作而依次形成空穴传输层、发光层,能够制作具有由本发明的电荷传输性清漆形成的电荷传输性薄膜的有机EL元件。具体地,在阳极基板上涂布本发明的电荷传输性清漆,采用上述的方法制作空穴注入层,在其上依次形成空穴传输层、发光层,进而蒸镀阴极材料,制成有机EL元件。

[0211] 作为使用的阴极和阳极材料,能够使用与上述的阴极和阳极材料同样的阴极和阳极材料,能够进行同样的清洗处理、表面处理。

[0212] 作为空穴传输层和发光层的形成方法,可列举出下述方法:通过在空穴传输性高分子材料或发光性高分子材料、或者在它们中加入了掺杂剂的材料中加入溶剂而溶解,或者均匀地分散,分别在空穴注入层或空穴传输层上涂布后,进行烧成,从而成膜。

[0213] 作为空穴传输性高分子材料,可列举出聚[(9,9-二己基芴基(フルオレニル)-2,7-二基)-共-(N,N'-双{对-丁基苯基}-1,4-二氨基亚苯基)]、聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-共-(N,N'-双{对-丁基苯基}-1,1'-亚联苯基-4,4-二胺)]、聚[(9,9-双{1'-戊烯-5'-基} 芴基-2,7-二基)-共-(N,N'-双{对-丁基苯基}-1,4-二氨基亚苯基)]、用聚硅倍半氧烷封端的聚[N,N'-双(4-丁基苯基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺]、聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-共-(4,4'-(N-(对-丁基苯基)) 二苯基胺)]等。

[0214] 作为发光性高分子材料,可列举出聚(9,9-二烷基芴)(PDAF)等聚芴衍生物、聚(2-

甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基) (MEH-PPV) 等聚亚苯基亚乙烯基衍生物、聚(3-烷基噻吩) (PAT) 等聚噻吩衍生物、聚乙烯基咔唑 (PVCz) 等。

[0215] 作为溶剂,可列举出甲苯、二甲苯、氯仿等。作为溶解或均匀分散法,可列举出搅拌、加热搅拌、超声波分散等方法。

[0216] 作为涂布方法,并无特别限定,可列举出喷墨法、喷涂法、浸渍法、旋涂法、转印印刷法、辊涂法、毛刷涂布等。再有,涂布优选在氮、氩等非活性气体下进行。

[0217] 作为烧成方法,可列举出在非活性气体下或真空中用烘箱或热板进行加热的方法。

[0218] 由本发明的电荷传输性清漆得到的薄膜为空穴注入传输层时的、本发明的有机EL元件的制作方法的一例如下所述。

[0219] 在阳极基板上形成空穴注入传输层,在该空穴注入传输层上依次设置发光层、电子传输层、电子注入层、阴极。作为发光层、电子传输层和电子注入层的形成方法和具体例,可列举出与上述的形成方法和具体例同样的形成方法和具体例。

[0220] 作为阳极材料、形成发光层、发光性掺杂剂、电子传输层和电子阻挡层的材料、阴极材料,可列举出与上述的材料同样的材料。

[0221] 再有,在电极和上述各层之间的任意之间,根据需要可设置空穴阻挡层、电子阻挡层等。例如,作为形成电子阻挡层的材料,可列举出三(苯基吡唑)铱等。

[0222] 构成阳极和阴极以及在它们之间形成的层的材料,由于因制造具有底部发射结构、顶部发射结构的哪一种结构的元件而异,因此考虑这点来适当地选择材料。

[0223] 通常,在底部发射结构的元件中,在基板侧使用透明阳极,从基板侧将光取出,而在顶部发射结构的元件中,使用由金属构成的反射阳极,从位于基板的相反方向的透明电极(阴极)侧将光取出。因此,例如对于阳极材料而言,制造底部发射结构的元件时使用ITO等的透明阳极,制造顶部发射结构的元件时使用Al/Nd等的反射阳极。

[0224] 就本发明的有机EL元件而言,为了防止特性恶化,可按照常规方法、根据需要与捕水剂等一起进行密封。

[0225] 实施例

[0226] 以下列举出合成例、实施例和比较例,对本发明更具体地说明,但本发明并不限定于以下。再有,使用的装置如下所述。

[0227] (1) 1H-NMR: Bruker公司制造、Ascend 500

[0228] (2) LC/MS: Waters公司制造、ZQ 2000

[0229] (3) 基板清洗: 长州产业(株)制造、基板清洗装置(减压等离子体方式)

[0230] (4) 清漆的涂布: MIKASA(ミカサ) CO., LTD. 制造、旋涂机MS-A100

[0231] (5) 膜厚测定: (株)小坂研究所制造、微细形状测定机SURFCORDER ET-4000

[0232] (6) 重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)测定: (株)岛津制作所制造(柱: SHODEX GPC KF-8031+GPC KF-804L、柱温度: 40°C、检测器: UV检测器(254nm)和RI检测器、洗提液: THF、柱流速: 1.0mL/分钟)

[0233] (7) 有机EL元件的制作: 长州产业(株)制造、多功能蒸镀装置系统C-E2L1G1-N

[0234] (8) 有机EL元件的亮度等的测定: (株)EHC(イーエッチシー)制造、多通道IVL测定装置

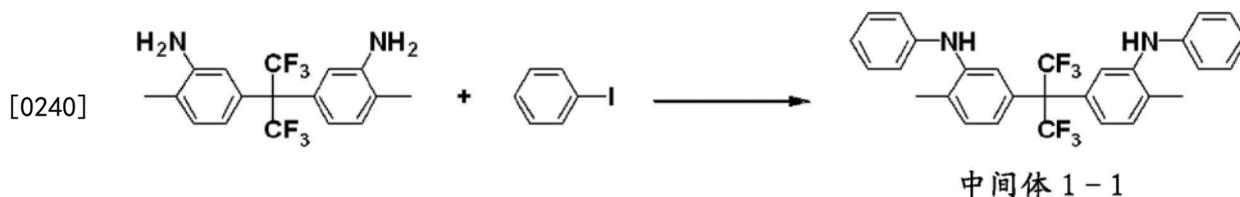
[0235] (9) 有机EL元件的寿命测定: (株) EHC制造、有机EL亮度寿命评价系统PEL-105S

[0236] [1] 单体的合成

[0237] [合成例1] 单体1的合成

[0238] [合成例1-1] 中间体1-1的合成

[0239] [化15]



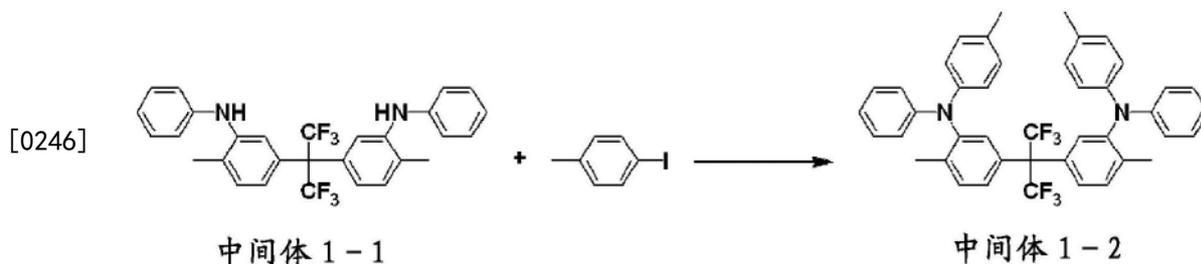
[0241] 在2,2-双(3-氨基-4-甲基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(7.25g、20mmol)和碘苯(8.16g、40mmol)的二甲苯悬浮液(145mL)中加入Pd(PPh₃)₄(1.16g、1mmol)和t-BuONa(5.77g、60mmol),氮置换后,加热回流4小时。反应结束后,放冷到室温,加入水(70mL),用醋酸乙酯进行萃取。将有机层用硫酸钠干燥后,进行了Celite过滤。将滤液浓缩,将得到的粗生成物用硅胶柱色谱(溶出液:己烷/醋酸乙酯)精制,作为褐色液体(收量8.66g、收率84%)得到了中间体1-1。以下示出¹H-NMR和LC/MS的测定结果。

[0242] ¹H-NMR(500MHz,CDCl₃):δ2.25(s,6H),5.39(brs,2H),6.82-6.87(m,6H),6.98(d,J=8.5Hz,2H),7.17-7.19(m,6H),7.25-7.36(m,4H)。

[0243] LC/MS(ESI⁺)m/z;515[M+1]⁺,513[M-1]⁻

[0244] [合成例1-2] 中间体1-2的合成

[0245] [化16]



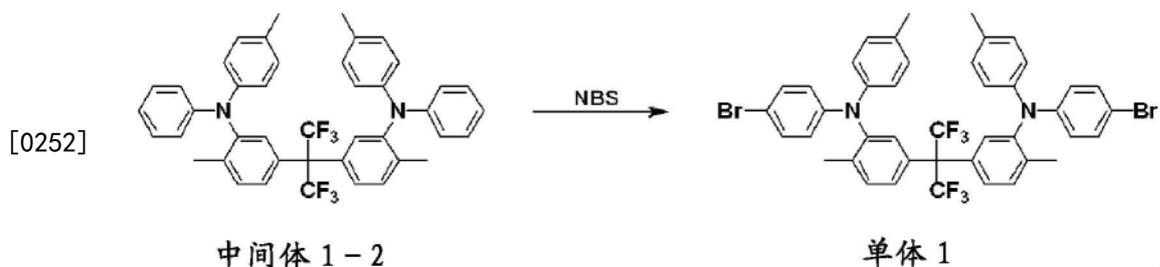
[0247] 在中间体1-1(7.60g、14.8mmol)和4-碘甲苯(7.09g、32.5mmol)的甲苯悬浮液(150mL)中加入Pd(dba)₂(340mg、0.6mmol)、[(t-Bu)₃PH]BF₄(344mg、1.18mmol)和t-BuONa(4.27g、44.4mmol),在80℃下使其反应3小时。反应结束后,放冷到室温,加入水(75mL),将有机层洗净。用硫酸钠将有机层干燥后,进行了Celite过滤。将滤液浓缩,将得到的粗生成物用硅胶柱色谱(溶出液:甲苯)精制,将包含中间体1-2的馏分浓缩。向其中加入甲醇,滤取析出的固体,进行甲醇清洗,从而作为白色固体(收量6.04g、收率59%)得到了中间体1-2。以下示出¹H-NMR和LC/MS的测定结果。以下示出¹H-NMR和LC/MS的测定结果。

[0248] ¹H-NMR(300MHz,CDCl₃):δ1.98(s,6H),2.26(s,6H),6.78-6.89(m,10H),6.98(d,J=8.0Hz,4H),7.06-7.08(m,4H),7.12-7.16(m,6H)。

[0249] LC/MS(ESI⁺)m/z;695[M+1]⁺

[0250] [合成例1-3] 单体1的合成

[0251] [化17]



[0253] 在中间体1-2 (6.01g、8.7mmol) 中加入DMF (45mL)、THF (20mL), 制成溶液后冷却到0℃, 加入了N-溴琥珀酰亚胺 (3.00g、16.9mmol)。然后, 在室温下搅拌了1小时, 冷却到0℃后, 滴入水 (60mL)。滤取析出的固体, 按水、甲醇的顺序清洗, 从而作为白色固体 (收量7.25g、收率98%) 得到了单体1。以下示出¹H-NMR和LC/MS的测定结果。

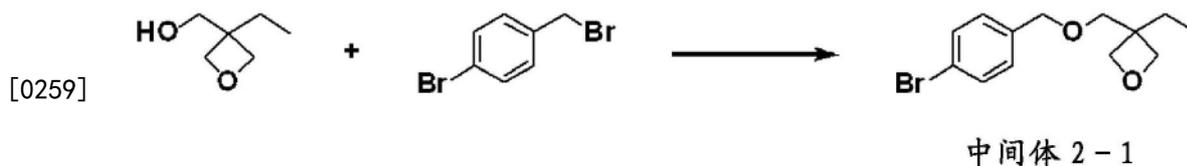
[0254] ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃): δ1.99 (s, 6H), 2.27 (s, 6H), 6.65-6.67 (m, 4H), 6.78 (d, J=8.5Hz, 4H), 6.98-7.02 (m, 6H), 7.10 (d, J=8.5Hz, 2H), 7.16 (d, J=8.0Hz, 2H), 7.21-7.23 (m, 4H)。

[0255] LC/MS (ESI⁺) m/z; 853 [M+1]⁺

[0256] [合成例2] 单体2的合成

[0257] [合成例2-1] 中间体2-1的合成

[0258] [化18]



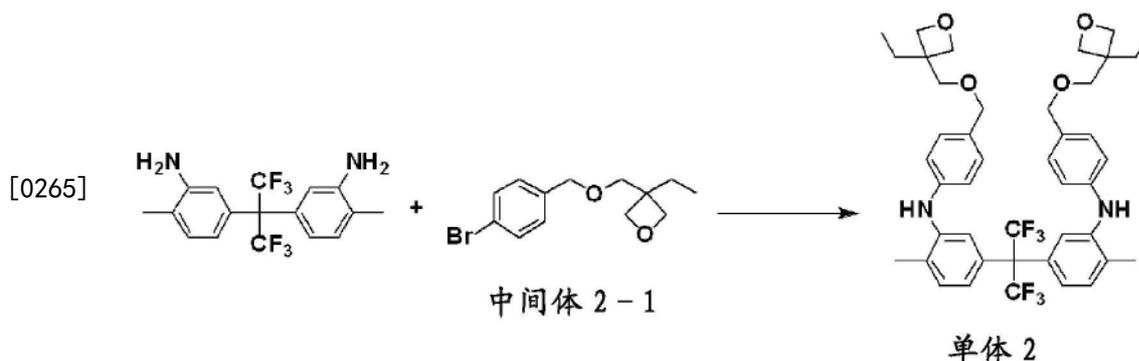
[0260] 将3-乙基-3-羟基甲基氧杂环丁烷 (2.32g、20mmol) 和4-溴苄基溴 (5.00g、20mmol) 的二甲基甲酰胺溶液 (45mL) 冷却到0℃, 向其中加入了氢化钠 (0.96g、24mmol)。在室温下搅拌2小时, 冷却到0℃后, 滴入水 (90mL), 用醋酸乙酯萃取。将有机层用硫酸钠干燥后, 将滤液浓缩, 将得到的粗生成物用硅胶柱色谱 (溶出液: 己烷/醋酸乙酯) 精制, 从而作为无色液体 (收量5.32g、收率93%) 得到了中间体2-1。以下示出¹H-NMR和LC/MS的测定结果。

[0261] ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃): δ0.87 (t, J=7.5Hz, 3H), 1.76 (q, J=7.5Hz, 2H), 3.57 (s, 2H), 4.39 (d, J=3.0Hz, 2H), 4.45 (d, J=3.0Hz, 2H), 4.51 (s, 2H), 7.21 (d, J=8.5Hz, 2H), 7.47 (d, J=8.5Hz, 2H)。

[0262] LC/MS (ESI⁺) m/z; 287 [M+1]⁺

[0263] [合成例2-2] 单体2的合成

[0264] [化19]



[0266] 在2,2-双(3-氨基-4-甲基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(1.09g、3mmol)和中间体2-1(1.71g、6mmol)的甲苯悬浮液(22mL)中加入Pd(dba)₂(34.5mg、0.06mmol)和t-BuONa(0.69g、7.2mmol),在80℃下使其反应3小时。反应结束后,放冷到室温,加入水(20mL),用醋酸乙酯萃取。将有机层用硫酸钠干燥后,进行了Celite过滤。将滤液浓缩,将得到的粗生成物用硅胶柱色谱(溶出液:己烷/醋酸乙酯)精制,从而作为褐色液体(收量1.99g、收率86%)得到了单体2。以下示出¹H-NMR和LC/MS的测定结果。

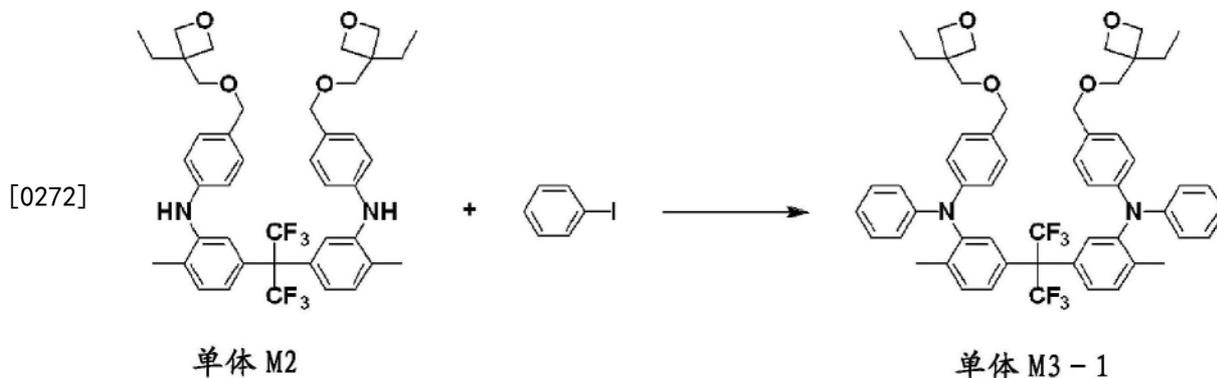
[0267] ¹H-NMR(300MHz,CDCl₃):δ0.84(t,J=7.5Hz,6H),1.75(q,J=7.5Hz,4H),2.24(s,6H),3.54(s,4H),4.37(d,J=6.0Hz,4H),4.44-4.45(m,8H),5.50(brs,2H),6.81(d,J=8.0Hz,4H),6.98(d,J=8.0Hz,2H),7.14-7.18(m,6H),7.24-7.26(m,2H)。

[0268] LC/MS(ESI⁺)m/z;793[M+Na]⁺

[0269] [合成例3]单体3的合成

[0270] [合成例3-1]中间体3-1的合成

[0271] [化20]



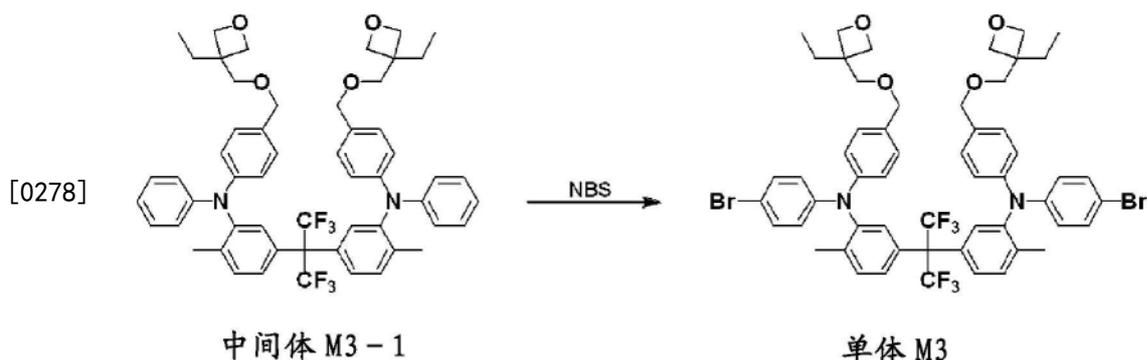
[0273] 在单体2(1.99g、2.6mmol)和碘苯(1.16g、5.7mmol)的甲苯悬浮液(40mL)中加入Pd(dba)₂(148mg、0.26mmol)、[(t-Bu)₃PH]BF₄(150mg、0.52mmol)和t-BuONa(0.74g、7.8mmol),在氮置换后,加热回流1小时。反应结束后,放冷到室温,加入水(40mL),用醋酸乙酯萃取。将有机层用硫酸钠干燥后,进行了Celite过滤。将滤液浓缩,将得到的粗生成物用硅胶柱色谱(溶出液:己烷/醋酸乙酯)精制,从而作为褐色液体(收量2.18g、收率91%)得到了中间体3-1。以下示出¹H-NMR和LC/MS的测定结果。

[0274] ¹H-NMR(300MHz,CDCl₃):δ0.85(t,J=7.5Hz,6H),1.76(q,J=7.5Hz,4H),1.99(s,6H),3.56(s,4H),4.38(d,J=5.5Hz,4H),4.44-4.46(m,8H),6.84-6.92(m,10H),7.10-7.18(m,14H)。

[0275] LC/MS(ESI⁺)m/z;940[M+NH₄]⁺

[0276] [合成例3-2]单体3的合成

[0277] [化21]



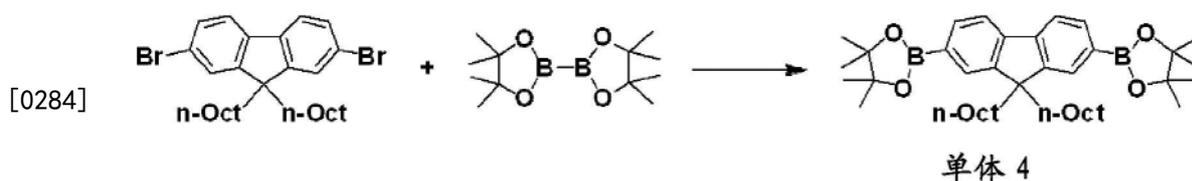
[0279] 在中间体3-1 (2.18g、2.4mmol) 中加入DMF (22mL), 制成溶液后冷却到0℃, 加入了N-溴琥珀酰亚胺 (0.84g、4.8mmol)。然后, 在室温下搅拌1小时, 滴入水 (40mL)。滤取析出的固体, 用硅胶柱色谱 (溶出液: 己烷/醋酸乙酯) 精制, 从而作为淡黄色固体 (收量2.37g、收率93%) 得到了单体3。以下示出¹H-NMR和LC/MS的测定结果。

[0280] ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃): δ0.85 (t, J=7.5Hz, 6H), 1.76 (q, J=7.5Hz, 4H), 1.99 (s, 6H), 3.57 (s, 4H), 4.38 (d, J=6.0Hz, 4H), 4.44-4.47 (m, 8H), 6.72 (d, J=8.5Hz, 4H), 6.85 (d, J=8.5Hz, 4H), 7.05 (s, 2H), 7.11-7.19 (m, 8H), 7.24-7.26 (m, 4H)。

[0281] LC/MS (ESI⁺) m/z; 1098 [M+NH₄]⁺

[0282] [合成例4]单体4的合成

[0283] [化22]



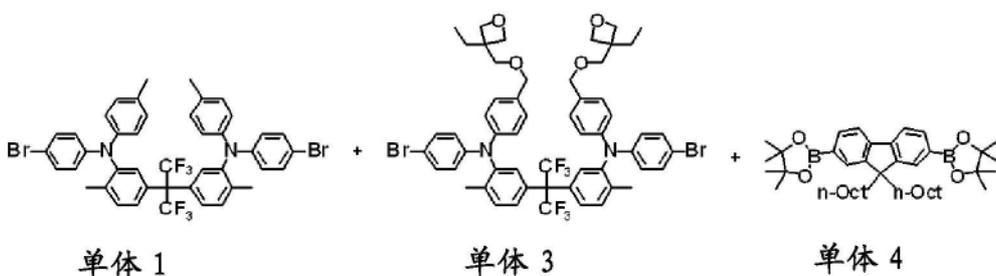
[0285] 在2,7-二溴-9,9-二辛基-9H-芴 (4.80g、8.8mmol) 和双(频哪醇合)二硼 (5.33g、21mmol) 的1,4-二噁烷溶液 (48mL) 中加入醋酸钾 (3.45g、35mmol) 和PdCl₂(dppf)的二氯甲烷加成体 (287mg、0.35mmol), 氮置换后, 在100℃下加热3小时。反应结束后, 进行Celite过滤, 将滤液浓缩, 将得到的粗生成物用硅胶柱色谱 (溶出液: 己烷/醋酸乙酯) 精制, 作为白色固体 (2.64g、47%收率) 得到了单体4。以下示出¹H-NMR的测定结果。

[0286] ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃): δ0.49-0.60 (m, 4H), 0.79-0.82 (m, 6H), 1.01-1.22 (m, 20H), 1.39 (s, 24H), 1.97-2.01 (m, 4H), 7.71-7.82 (m, 6H)。

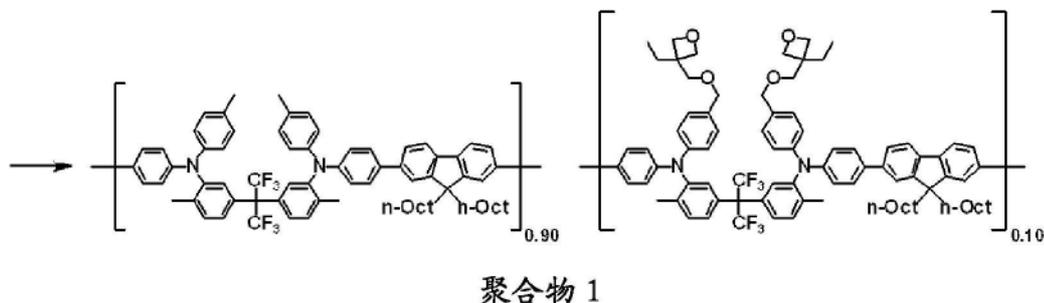
[0287] [2]聚合物的合成

[0288] [实施例1]聚合物1的合成

[0289] [化23]



[0290]



[0291] 在单体1 (1.38g、1.62mmol)、单体3 (0.19g、0.18mmol) 和单体4 (0.96g、1.5mmol) 的甲苯溶液 (32mL) 中加入甲基三正辛基氯化铵 (182mg、0.45mmol)、Pd (PPh₃)₄ (21mg、18μmol) 和2mol/L碳酸钠水溶液 (3.6mL、7.2mmol), 加热回流16小时。在反应液中加入苯基硼酸 (219mg、1.8mmol), 进而加热回流4小时。反应结束后, 用1mol/L盐酸清洗有机层, 用硫酸钠干燥。Celite过滤后, 将有机层浓缩直至体积成为1/4, 滴入甲醇 (320mL) 中。在室温下搅拌1小时后, 滤取析出的固体。使该固体在THF (20mL) 中溶解, 滴入甲醇 (320mL) 中, 在室温下搅拌1小时后, 滤取析出的固体, 从而作为淡黄色固体 (1.47g) 得到了聚合物1。以下示出采用GPC得到的Mw和Mn的测定结果。

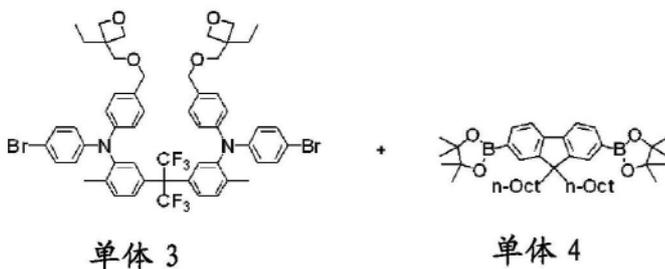
[0292] Mw=6,400

[0293] Mn=3,900

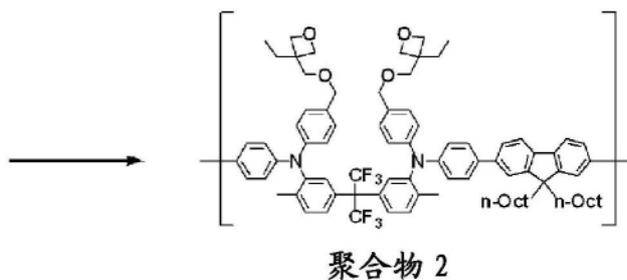
[0294] Mw/Mn=1.64

[0295] [实施例2] 聚合物2的合成

[0296] [化24]



[0297]



[0298] 在单体3 (1.62g、1.5mmol) 和单体4 (0.8g、1.25mmol) 的甲苯溶液 (32mL) 中加入甲

[0312] 在单体1 (1.36g、1.6mmol) 和单体4 (1.29g、2.0mmol) 的甲苯溶液 (27mL) 中加入甲基三正辛基氯化铵 (162mg、0.4mmol)、Pd (PPh₃)₄ (92mg、80μmol) 和2mol/L碳酸钠水溶液 (3.2mL、6.4mmol), 加热回流21小时。在反应液中加入中间体2-1 (0.46g、1.6mmol), 进而加热回流4小时。反应结束后, 反应结束后, 用1mol/L盐酸清洗有机层, 用硫酸钠干燥。Celite过滤后, 将有机层浓缩直至体积成为1/4, 滴入甲醇 (270mL) 中。在室温下搅拌了1小时后, 滤取析出的固体。使该固体在THF (20mL) 中溶解, 滴入甲醇 (270mL) 中, 在室温下搅拌1小时后, 滤取析出的固体, 从而作为白色固体 (1.46g) 得到了聚合物4。以下示出采用GPC得到的Mw和Mn的测定结果。

[0313] Mw=6,400

[0314] Mn=4,100

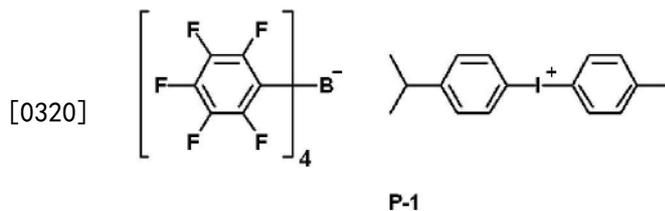
[0315] Mw/Mn=1.55

[0316] [3]电荷传输性清漆的制备

[0317] [实施例5]电荷传输性清漆A的制备

[0318] 将聚合物1 (0.129mg) 和作为掺杂剂的由下述式表示的P-1 (东京化成 (株) 制造) (0.026mg) 加入环己酮 (4.0g) 和茴香醚 (1.0g) 的混合溶剂中, 以400rpm、在50°C下加热搅拌5分钟。使用孔径0.2μm的PTFE制过滤器将得到的溶液过滤, 得到了电荷传输性清漆A。

[0319] [化27]



[0321] [实施例6]电荷传输性清漆B的制备

[0322] 除了将聚合物1变为聚合物2 (0.129mg) 以外, 采用与实施例5同样的方法得到了电荷传输性清漆B。

[0323] [实施例7]电荷传输性清漆C的制备

[0324] 除了将聚合物1变为聚合物3 (0.129mg) 以外, 采用与实施例5同样的方法得到了电荷传输性清漆B。

[0325] [实施例8]电荷传输性清漆D的制备

[0326] 除了将聚合物1变为聚合物4 (0.129mg) 以外, 采用与实施例5同样的方法得到了电荷传输性清漆B。

[0327] [4]有机EL元件的制作及其特性评价

[0328] 对电特性进行评价时的基板使用了在表面上以膜厚150nm将铟锡氧化物图案化的25mm×25mm×0.7t的玻璃基板 (以下简称为ITO基板。)。ITO基板在使用O₂等离子体清洗装置 (150W、30秒) 将表面上的杂质除去后使用。

[0329] [实施例9]使用了电荷传输性清漆A的有机EL元件的制作

[0330] 使用旋涂器将实施例5中制备的电荷传输性清漆A涂布于ITO基板后, 在大气气氛下、150°C下烧成10分钟, 在ITO基板上形成了50nm的均匀的薄膜。

[0331] 接下来, 对于形成了薄膜的ITO基板, 使用蒸镀装置 (真空度1.0×10⁻⁵Pa) 以0.2nm/

秒形成30nm的 α -NPD膜。接下来,将CBP和Ir(PPy)₃共蒸镀。就共蒸镀而言,控制蒸镀速率以使Ir(PPy)₃的浓度成为6%,层叠了40nm。接下来,将Alq₃、氟化锂和铝的薄膜依次层叠,得到了有机EL元件。此时,就蒸镀速率而言,对于Alq₃和铝在0.2nm/秒的条件下进行,对于氟化锂在0.02nm/秒的条件下进行,膜厚分别设为20nm、0.5nm和80nm。

[0332] 再有,为了防止空气中的氧、水等的影响引起的特性劣化,将有机EL元件用密封基板密封后对其特性进行了评价。密封按照以下的步骤进行。在氧浓度2ppm以下、露点-85°C以下的氮气氛围中将有机EL元件收入密封基板之间,利用粘接材料((株)MORESCO制造、MORESCOモレスコモイスタチャーカッパWB90US(P))将密封基板贴合。此时,将捕水剂(ダイニツク(株)制,HD-071010W-40)与有机EL元件一起收入密封基板内。对于贴合的密封基板,照射UV光(波长365nm、照射量6,000mJ/cm²)后,在80°C下进行1小时退火处理,使粘接材料固化。

[0333] [实施例10]使用了电荷传输性清漆B的有机EL元件的制作

[0334] 除了代替电荷传输性清漆A而使用了电荷传输性清漆B以外,采用与实施例9同样的方法制作有机EL元件。

[0335] [实施例11]使用了电荷传输性清漆C的有机EL元件的制作

[0336] 除了代替电荷传输性清漆A而使用了电荷传输性清漆C以外,采用与实施例9同样的方法制作了有机EL元件。

[0337] [实施例12]使用了电荷传输性清漆D的有机EL元件的制作

[0338] 除了代替电荷传输性清漆A而使用了电荷传输性清漆D以外,采用与实施例9同样的方法制作了有机EL元件。

[0339] 对于实施例9~12中制作的有机EL元件,测定了亮度5,000cd/m²下的、电压、电流密度、电流效率、发光效率和外部量子效率(EQE)以及半衰期(初期亮度5,000cd/m²)。将结果示于表1。

[0340] [表1]

[0341]

	电荷传输性 清漆	电压 (V)	电流密度 (mA/cm ²)	电流效率 (cd/A)	发光效率 (lm/W)	EQE (%)	半衰期 (h)
实施例 9	A	8.9	27.9	17.9	6.3	5.2	386
实施例 10	B	10.3	28.1	17.8	5.4	5.2	346
实施例 11	C	10.4	28.3	17.7	5.3	5.1	358
实施例 12	D	8.8	28.7	17.4	6.2	5.1	368