



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101111531 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 09

(21) 申请号 200580047543. 8

(22) 申请日 2005. 12. 06

(30) 优先权数据

354115/2004 2004. 12. 07 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 07. 31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2005/022728 2005. 12. 06

(87) PCT申请的公布数据

W02006/062226 JA 2006. 06. 15

(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 关根千津 三上智司

(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 汪惠民

(51) Int. Cl.

C08G 61/12 (2006. 01)

C08L 65/00 (2006. 01)

C09D 11/00 (2006. 01)

C09K 11/06 (2006. 01)

H01L 51/50 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1492904 A, 2004. 04. 28, 说明书第 2 页最后 1 段至第 11 页第 2 段, 附图 2-9.

US 2002/0193532 A1, 2002. 12. 19, 说明书第 0008-0256 段.

WO 03/102109 A1, 2003. 12. 11, 说明书第 3 页最后 1 段至第 47 页最后 1 段.

WO 2004/020547 A1, 2004. 03. 11, 说明书第 8 页第 3 段至第 21 页第 2 段, 附图 1-4.

JP 特开 2004-6782 A, 2004. 01. 08, 说明书第 0017-0052 段.

US 2004/0002576 A1, 2004. 01. 01, 说明书第 0006-0266 段.

JP 特开 2005-39086 A, 2005. 02. 10, 说明书实施例 1-4.

JP 特开 2005-89318 A, 2005. 04. 07, 说明书第 0006-0038 段.

JP 特开 2004-63421 A, 2004. 02. 26, 说明书第 0008-0042 段.

WO 2004/020504 A1, 2004. 03. 11, 说明书第 5 页第 3 段至第 16 页第 1 段, 附图 1-2.

审查员 朱莹

权利要求书 3 页 说明书 62 页

(54) 发明名称

高分子材料以及使用该高分子材料的元件

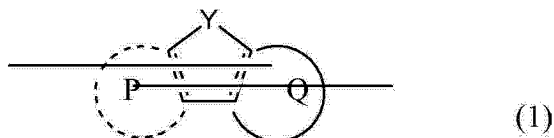
(57) 摘要

本发明提供一种含有共轭系高分子和树枝状聚合物的高分子材料, 当将该材料用于发光元件的发光层时, 可以得到能够以低电压进行驱动等的实用性优良的发光元件。

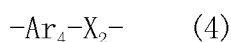
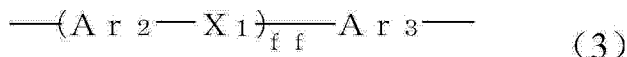
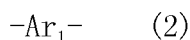
1. 一种高分子材料,其中含有共轭系高分子(A)和由下述通式(8)表示的树枝状聚合物(B),其中,共轭系高分子(A)至少具有1种由下述式(1)、式(2)、式(3)、式(4)或者式(5)表示的重复单元:



式中,CORE表示(Z1+Z2)价的原子或者原子团;Z1和Z2表示1以上的整数;D¹和D²各自独立地表示树枝结构;当D¹和D²存在多个的场合,它们可以相同,也可以不同,D¹和D²中的至少1个为共轭体系,含有其中可以含有杂原子的芳香环;



式中,P环和Q环各自独立地表示芳香环,但P环可以存在也可以不存在;2个化学键,当P环存在的场合,分别存在于P环和/或Q环上;当P环不存在的场合,分别存在于含有Y的5元环上和/或Q环上;另外,在芳香环上和/或含有Y的5元环上也可以具有取代基;Y表示-O-、-S-、-Se-、-B(R₃₁)-、-C(R₁)(R₂)-、-Si(R₁)(R₂)-、-P(R₃)-、-PR₄(=O)-、-C(R₅₁)(R₅₂)-C(R₅₃)(R₅₄)-、-O-C(R₅₅)(R₅₆)-、-S-C(R₅₇)(R₅₈)-、-Si(R₆₁)(R₆₂)-C(R₆₃)(R₆₄)-、-Si(R₆₅)(R₆₆)-Si(R₆₇)(R₆₈)-、-C(R₆₉)=C(R₇₀)-、-N=C(R₇₁)-或者-Si(R₇₂)=C(R₇₃)-;R₃₁表示氢原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基链烯基、芳基炔基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、甲硅烷氧基、取代甲硅烷氧基;R₁~R₄、R₅₁~R₅₈、R₆₁~R₇₃各自独立地表示烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基链烯基、芳基炔基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、甲硅烷氧基、取代甲硅烷氧基、1价杂环基或者卤素原子;



式中,Ar₁、Ar₂、Ar₃和Ar₄各自独立地表示亚芳基、2价杂环基或者具有金属配位化合物结构的2价基团;X₁、X₂和X₃各自独立地表示-CR₁₃=CR₁₄-、-C≡C-、-N(R₁₅)-、或者-(SiR₁₆R₁₇)_m-;R₁₃和R₁₄各自独立地表示氢原子、烷基、芳基、1价杂环基、羧基、取代羧基或者氰基;R₁₅、R₁₆和R₁₇各自独立地表示氢原子、烷基、芳基、1价杂环基、芳基烷基或者含有取代氨基的基团;ff表示1或者2;m表示1~12的整数;当R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆和R₁₇分别存在多个的场合,它们可以相同,也可以不同。

2. 如权利要求1中所述的高分子材料,其特征在于,其中含有在同一分子内具有共轭系高分子(A)结构和树枝状聚合物(B)结构的高分子。

3. 如权利要求2中所述的高分子材料,其特征在于,其中含有在共轭系高分子(A)主链中具有树枝状聚合物(B)结构的高分子。

4. 如权利要求2中所述的高分子材料,其特征在于,其中含有在共轭系高分子(A)末端具有树枝状聚合物(B)结构的高分子。

5. 如权利要求2中所述的高分子材料,其特征在于,其中含有在共轭系高分子(A)侧链

具有树枝状聚合物 (B) 结构的高分子。

6. 如权利要求 1 中所述的高分子材料,其特征就在于,它是含有共轭系高分子 (A) 和树枝状聚合物 (B) 的组合物。

7. 如权利要求 1~6 任一项中所述的高分子材料,其特征就在于,共轭系高分子 (A) 是在主链中含有芳香环的高分子。

8. 如权利要求 1~6 任一项中所述的高分子材料,其特征就在于,共轭系高分子 (A) 按聚苯乙烯换算的数均分子量为 $10^3 \sim 10^8$ 。

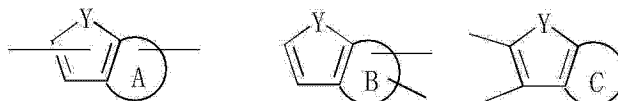
9. 如权利要求 1~6 任一项中所述的高分子材料,其特征就在于,满足下述条件 1,
条件 1:

共轭系高分子 (A) 的基态的能量 ES_{A0} 、共轭系高分子 (A) 的最低激发三重态的能量 ET_A 、树枝状聚合物 (B) 的基态的能量 ES_{B0} 以及树枝状聚合物 (B) 的最低激发三重态的能量 ET_B 满足下述关系:

$$ET_A - ES_{A0} \geq (ET_B - ES_{B0}) - 0.2 \text{ eV} \quad (\text{Eq1})。$$

10. 如权利要求 1 所述的高分子材料,其中,由上述式 (1) 表示的重复单元具有从烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基链烯基、芳基炔基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、酰氧基、亚胺残基、酰胺基、酰亚胺基、1 价杂环基、羧基、或者取代羧基中选出的基团作为取代基。

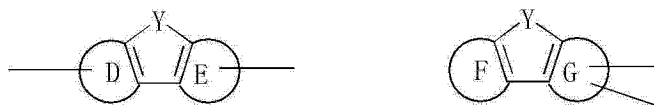
11. 如权利要求 1 所述的高分子材料,其特征就在于,由上述式 (1) 表示的重复单元是由下述式 (1-1)、(1-2) 或者 (1-3) 表示的重复单元:



式 (1-1) 式 (1-2) 式 (1-3)

式中, A 环、B 环和 C 环各自独立地表示可以具有取代基的芳香环;式 (1-1)、式 (1-2) 和式 (1-3) 也可以分别具有取代基;Y 表示与上述相同的含义。

12. 如权利要求 1 所述的高分子材料,其特征就在于,由上述式 (1) 表示的重复单元是由下述式 (1-4) 或者下式 (1-5) 表示的重复单元:

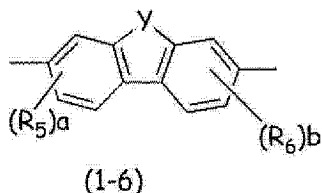


式 (1-4) 式 (1-5)

式中, D 环、E 环、F 环和 G 环各自独立地表示可以具有取代基的芳香环;Y 表示与上述相同的含义。

13. 如权利要求 1、11 或 12 所述的高分子材料,其特征就在于,P 环、Q 环、A 环、B 环、C 环、D 环、E 环、F 环和 G 环为芳香族烃环。

14. 如权利要求 12 所述的高分子材料,其特征就在于,由上述式 (1-4) 表示的重复单元是下式 (1-6) 表示的重复单元:



式中, $R_5 \sim R_6$ 各自独立地表示烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基链烯基、芳基炔基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、酰氧基、亚胺残基、酰胺基、酰亚胺基、1 价杂环基、羧基、或者取代羧基; a 和 b 各自独立地表示 $0 \sim 3$ 的整数; 当 $R_5 \sim R_6$ 分别存在多个的场合, 它们可以相同, 也可以不同; Y 表示与上述相同的含义。

15. 如权利要求 1 所述的高分子材料, 其特征在于, Y 为 $-O-$ 、 $-S-$ 或者 $-C(R_1)(R_2)-$, 其中, R_1 、 R_2 表示与上述相同的含义。

16. 如权利要求 1 所述的高分子材料, 其特征在于, 具有上述式 (1) 和从由上述式 (2)、式 (3)、式 (4) 或者式 (5) 表示的重复单元中选出的至少 1 种重复单元。

17. 如权利要求 1 所述的高分子材料, 其特征在于, 上述通式 (8) 的 CORE 含有 1,2-二苯乙烯、芳香族稠环、杂环、具有杂环的稠环或者金属配位化合物结构中的至少 1 种。

18. 如权利要求 1 所述的高分子材料, 其特征在于, 树枝状聚合物的表面基团中的至少 1 个不是氢原子。

19. 如权利要求 1 所述的高分子材料, 其特征在于, 树枝状聚合物在其部分结构中具有金属配位化合物。

20. 一种发光材料, 其中含有权利要求 1 ~ 19 任一项中所述的高分子材料。

21. 一种半导体材料, 其中含有权利要求 1 ~ 19 任一项中所述的高分子材料。

22. 一种油墨组合物, 其特征在于, 其中含有权利要求 1 ~ 19 任一项中所述的高分子材料中的至少 1 种。

23. 如权利要求 22 中所述的油墨组合物, 其特征在于, 25°C 下的粘度为 $1 \sim 20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

24. 如权利要求 22 或 23 所述的油墨组合物, 其特征在于, 其中还含有从空穴输送材料、电子输送材料和发光材料中选出的材料。

25. 一种元件, 其特征在于, 在由阳极和阴极构成的电极之间具有其中含有权利要求 1 ~ 19 任一项中所述的高分子材料的层。

26. 如权利要求 25 中所述的元件, 其特征在于, 在由阳极和阴极构成的电极之间还含有电荷输送层。

27. 如权利要求 25 或 26 中所述的元件, 其特征在于, 该元件为高分子发光元件。

28. 如权利要求 27 所述的元件, 其特征在于, 该元件为光电元件。

高分子材料以及使用该高分子材料的元件

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料以及使用该高分子材料的元件。

背景技术

[0002] 近年来,树枝状聚合物(dendrimer)作为元件用的功能材料受人注目,例如,作为高分子发光元件(高分子LED)用的材料,已知一种含有在发光芯核中具有金属配位化合物的树枝状聚合物和非共轭系高分子的高分子材料(Thin Solid Films vol.416, p212(2002))。

[0003] 使用上述高分子材料的高分子发光元件,由于其驱动电压提高等因素,导致其性能在实用上不能令人满意。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于,提供一种含有树枝状聚合物的高分子材料,当将该高分子材料用于元件时,可以获得能够以低的电压进行驱动等的实用性优良的元件。

[0005] 即,本发明提供一种含有共轭系高分子(A)和树枝状聚合物(B)的高分子材料。

具体实施方式

[0006] 本发明的高分子材料含有共轭系高分子(A)和树枝状聚合物(B)。

[0007] 树枝状聚合物(B)可以被含有在共轭系高分子(A)的分子内,或者也可以作为混合物被含有,作为本发明的高分子材料的状态,可列举出:

[0008] (i) 作为含有共轭系高分子(A)和树枝状聚合物(B)的组合物的高分子材料。

[0009] (ii) 含有一种在同一分子内具有共轭系高分子(A)结构和树枝状聚合物(B)结构的高分子的高分子材料。作为(ii),可列举出例如,含有一种在共轭系高分子(A)的主链中具有树枝状聚合物(B)结构的高分子的高分子材料;含有一种在共轭系高分子(A)的末端上具有树枝状聚合物(B)结构的高分子的高分子材料;含有一种在共轭系高分子(A)的侧链中具有树枝状聚合物(B)结构的高分子的高分子材料;等。

[0010] 本发明的高分子材料中,优选满足下述式(Eq1)的高分子材料。

[0011] $ET_A - ES_{A0} \geq (ET_B - ES_{B0}) - 0.2\text{eV}$ (Eq1)

[0012] 此处, ES_{A0} 表示共轭系高分子(A)的基态的能量; ET_A 表示高分子化合物(A)的最低激发三重态的能量; ES_{B0} 表示树枝状聚合物(B)的基态的能量; ET_B 表示树枝状聚合物(B)的最低激发三重态的能量。

[0013] 对于(Eq1)中的共轭系高分子(A)、显示来自三重态激发态的发光树枝状聚合物(B)各自的基态和最低激发三重态的能量差(依次为 $ET_A - ES_{A0}$ 、 $ET_B - ES_{B0}$),可以采用通过实际测量来确定的方法,但在本发明中,在通常情况下,对于树枝状聚合物(B)的上述能量差与作为基质使用的共轭系高分子(A)的上述能量差的相对的大小关系,由于在获得更高的发光效率方面是重要的,因此,通常采用计算科学的方法来确定。

[0014] 其中,在满足上述 (Eq1) 的范围内,满足下述 (Eq1-2) 在获得高发光效率方面是优选的。

$$[0015] \quad ET_A - ES_{A0} \geq ET_B - ES_{B0} \quad (\text{Eq1-2})$$

[0016] 此处, ET_A 、 ES_{A0} 、 ET_B 、 ES_{B0} 表示与上述相同的含义。

[0017] 另外,共轭系高分子 (A) 的最低激发三重态的能量 ET_A 与树枝状聚合物 (B) 的最低激发三重态的能量 ET_B 之能量差 ET_{AB} 、与共轭系高分子 (A) 的基态的最高占有轨道 (HOMO) 能量 EH_A 与树枝状聚合物 (B) 的基态的 HOMO 能量 EH_B 之差 EH_{AB} , 满足下述关系:

$$[0018] \quad ET_{AB} \geq EH_{AB} \quad (\text{Eq2});$$

[0019] 另外,共轭系高分子 (A) 的最低激发单重态能级 ES_{A1} 与树枝状聚合物 (B) 的最低激发单重态能级 ES_{B1} , 满足下述关系:

$$[0020] \quad ES_{A1} \geq ES_{B1} \quad (\text{Eq3}),$$

[0021] 这在获得更高的发光效率方面是优选的。

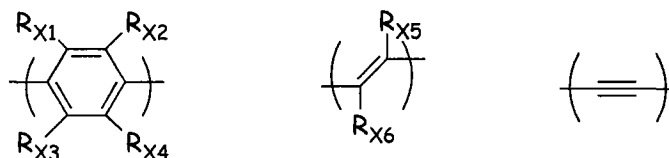
[0022] 作为用于求出上述的真空能级与 LUMO 的能量差的计算科学的方法, 已知有基于半经验的方法以及非经验的方法的分子轨道法和密度泛函法等。例如, 为了求出激发能量, 可以采用 Hartree-Fock (HF) 法、或者密度泛函法。通常情况下, 采用量子化学计算程序 Gaussian98, 求出三重态发光化合物以及共轭系高分子的基态与最低激发三重态的能量差 (以下称为最低激发三重态能量)、基态与最低激发单重态的能量差 (以下称为最低激发单重态能量)、基态的 HOMO 能量能级和基态的 LUMO 能量能级。

[0023] 对于共轭系高分子的最低激发三重态能量、最低激发单重态能量、基态的 HOMO 能量能级以及基态的 LUMO 能量能级的计算, 是对单体 ($n = 1$)、2 聚物 ($n = 2$) 和 3 聚物 ($n = 3$) 进行, 共轭系高分子的激发能量是通过采用这样一种方法来计算: 将 $n = 1 \sim 3$ 的结果作为 $1/n$ 的函数 $E(1/n)$ (此处, E 为最低激发单重态能量或者最低激发三重态能量等要求得的激发能量值), 线性地外推至 $n = 0$ 来求出。另外, 在共轭系高分子的重复单元中, 例如在含有链段长的侧链等的场合, 可以将作为计算对象的化学结构简化为其侧链部分成为最小单元 (作为例子, 在作为侧链具有辛基的场合, 将侧链作为甲基进行计算)。另外, 对于共聚物中的 HOMO、LUMO、单重态激发能量以及三重态激发能量, 可以把从共聚比考虑认为是最小的单元作为单元, 采用与上述均聚物的场合相同的计算方法来求出。

[0024] 下面说明本发明的含有高分子材料的共轭系高分子 (A)。

[0025] 共轭系高分子是指例如在《有机 EL 报导》(吉野胜美著、日刊工业新闻社) 23 页中记载的、由多重键与单键重复而形成链的分子, 作为典型的例子可列举出例如, 含有下述结构的重复结构的高分子、或者含有下述结构适宜组合而成的结构的高分子。

[0026]



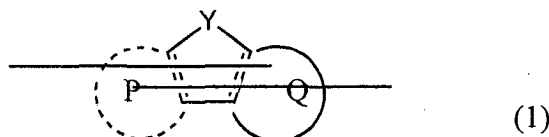
[0027] (上述 $R_{X1} \sim R_{X6}$ 表示烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基链烯基、芳基炔基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、甲硅烷氧基、取代甲硅烷氧基; $R_1 \sim R_4$ 、 $R_{51} \sim R_{73}$ 各自独立地表示烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基链烯基、芳基炔基、氨基、取代氨

基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、甲硅烷氧基、取代甲硅烷氧基、1 价杂环基或者卤素原子)

[0028] 作为共轭系高分子 (A), 可列举出主链中不含芳香环的高分子 (例如聚乙炔类)、主链中含有芳香环的高分子。

[0029] 在主链中含有芳香环的高分子中, 可列举出具有至少 1 种由下述式 (1)、(3)、(4)、(5) 或者 (6) 表示的重复单元为特征的高分子, 进而, 含有由下述式 (1) 表示的重复单元的高分子, 在高发光效率方面是优选的。

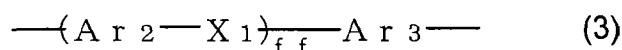
[0030]



[0031] (式中, P 环和 Q 环各自独立地表示芳香环, P 环可以存在也可以不存在。2 个化学键, 在存在 P 环的场合, 分别存在于 P 环和 / 或 Q 环上, 当不存在 P 环的场合, 分别存在于含有 Y 的 5 元环上和 / 或 Q 环上。另外, 在芳香环上和 / 或含有 Y 的 5 元环上也可以具有取代基。Y 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-B(R_{31})-$ 、 $-C(R_1)(R_2)-$ 、 $-Si(R_1)(R_2)-$ 、 $-P(R_3)-$ 、 $-PR_4(=O)-$ 、 $-C(R_{51})(R_{52})-C(R_{53})(R_{54})-$ 、 $-O-C(R_{55})(R_{56})-$ 、 $-S-C(R_{57})(R_{58})-$ 、 $-N-C(R_{59})(R_{60})-$ 、 $-Si(R_{61})(R_{62})-C(R_{63})(R_{64})-$ 、 $-Si(R_{65})(R_{66})-Si(R_{67})(R_{68})-$ 、 $-C(R_{69})=C(R_{70})-$ 、 $-N=C(R_{71})-$ 或者 $-Si(R_{72})=C(R_{73})-$; R_{31} 表示氢原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基链烯基、芳基炔基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、甲硅烷氧基或者取代甲硅烷氧基; $R_1 \sim R_4$ 、 $R_{51} \sim R_{73}$ 各自独立地表示烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基链烯基、芳基炔基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、甲硅烷氧基、取代甲硅烷氧基、1 价杂环基或者卤素原子)。

[0032] $-Ar_1-$ (2)

[0033]



[0034] $-Ar_4-X_2-$ (4)

[0035] $-X_3-$ (5)

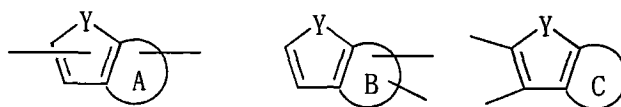
[0036] (式中, Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 和 Ar_4 各自独立地表示亚芳基、2 价杂环基或者具有金属配位化合物结构的 2 价基团。 X_1 、 X_2 和 X_3 各自独立地表示 $-CR_{15}=CR_{16}-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-N(R_{17})-$ 、或者 $-(SiR_{18}R_{19})_m-$ 。 R_{15} 和 R_{16} 各自独立地表示氢原子、烷基、芳基、1 价杂环基、羧基、取代羧基或者氰基。 R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} 各自独立地表示氢原子、烷基、芳基、1 价杂环基、芳基烷基、或者含有取代氨基的基团。 ff 表示 1 或 2。 m 表示 1 ~ 12 的整数。当分别存在多个 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} 的场合, 它们可以相同也可以不同。)

[0037] 作为上述式 (1) 中的芳香环, 可列举出苯环、萘环等的芳香族烃环; 吡啶环、联吡啶环、菲咯啉环、喹啉环、异喹啉环、噻吩环、呋喃环、吡咯环等的杂芳香环。

[0038] 由上述式 (1) 表示的重复单元, 作为取代基, 优选具有从烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基链烯基、芳基炔基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、酰氧基、亚胺残基、酰胺基、酰亚胺基、1 价杂环基、羧基、或者取代羧基中选出的基团。

[0039] 作为由上述式 (1) 表示的结构,可列举出由下述式 (1-1)、(1-2) 或者 (1-3) 表示的结构:

[0040]



[0041] 式 (1-1)

式 (1-2)

式 (1-3)

[0042] (式中, A 环、B 环和 C 环各自独立地表示芳香环。式 (1-1)、(1-2) 和 (1-3) 也可以分别具有从烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基链烯基、芳基炔基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、卤素原子、酰基、酰氧基、亚胺残基、酰胺基、酰亚胺基、1 价杂环基、羧基、取代羧基和氰基中选出的取代基。Y 表示与上述相同的含义)、

[0043] 由下述式 (1-4) 或者 (1-5) 表示的结构:

[0044]



[0045] 式 (1-4)

式 (1-5)

[0046] (式中, D 环、E 环、F 环和 G 环各自独立地表示可以具有从烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基链烯基、芳基炔基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、卤素原子、酰基、酰氧基、亚胺残基、酰胺基、酰亚胺基、1 价杂环基、羧基、取代羧基和氰基中选出的取代基的芳香环。Y 表示与上述相同的含义)、

[0047] 优选由上述式 (1-4) 或者 (1-5) 表示的结构。

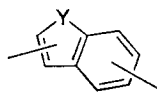
[0048] 另外,从获得高的发光效率方面考虑,优选 Y 为 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-C(R_1)(R_2)-$,更优选 Y 为 $-S-$ 、 $-O-$ 。此处, R_1 、 R_2 表示与上述相同的含义。

[0049] 作为上述式 (1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-5) 中的芳香环,可列举出苯环、萘环、蒽环、并四苯环、并五苯环、茈环、菲环等的芳香族烃环;吡啶环、联吡啶环、菲咯啉环、喹啉环、异喹啉环、噻吩环、咪唑环、吡咯环等的杂芳香环。

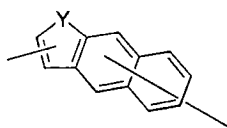
[0050] 由上述式 (1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-5) 表示的重复单元,作为取代基,优选具有从烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基链烯基、芳基炔基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、酰氧基、亚胺残基、酰胺基、酰亚胺基、1 价杂环基、羧基、或者取代羧基中选出的基团。

[0051] 作为式 (1-1) 的具体例中无取代的例子,可列举出如下的例子。

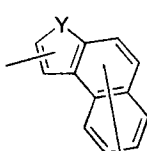
[0052]



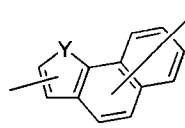
11000



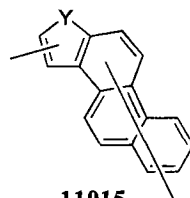
11001



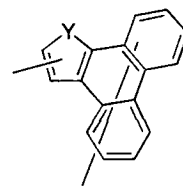
11002



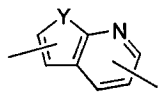
11003



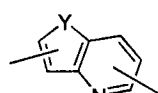
11015



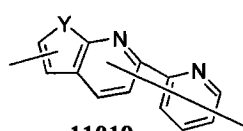
11016



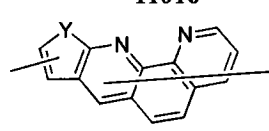
11017



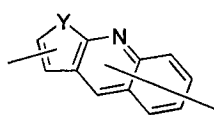
11018



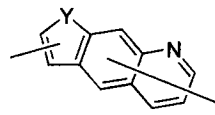
11019



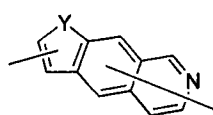
11020



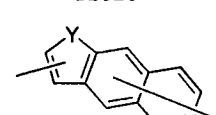
11021



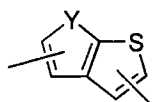
11022



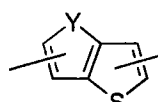
11023



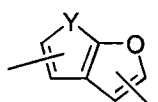
11024



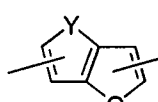
11025



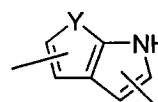
11026



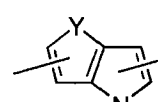
11027



11028



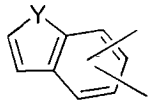
11029



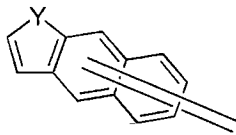
11030

[0053] 作为式 (1-2) 的具体例中无取代的例子,可列举出如下的例子。

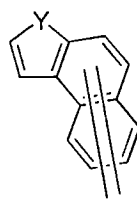
[0054]



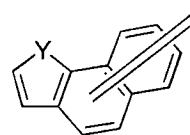
12000



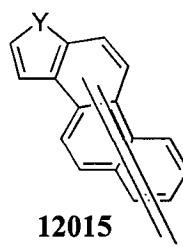
12001



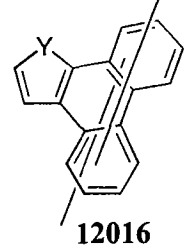
12002



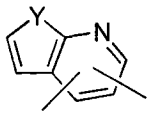
12003



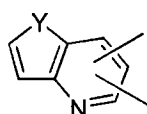
12015



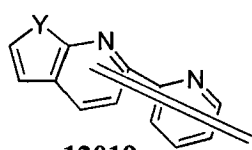
12016



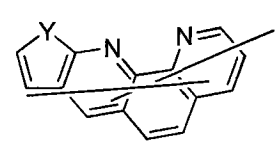
12017



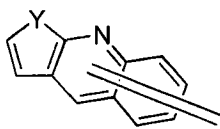
12018



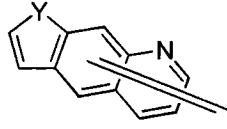
12019



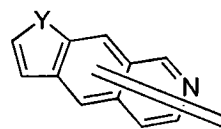
12020



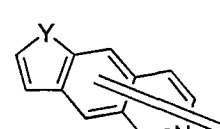
12021



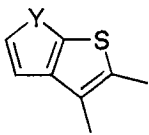
12022



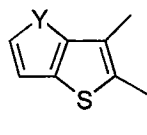
12023



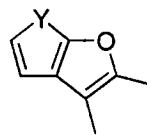
12024



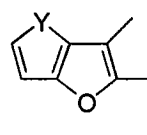
12025



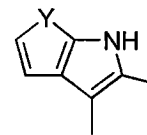
12026



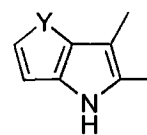
12027



12028



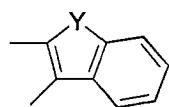
12029



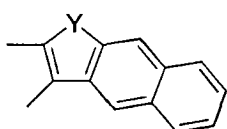
12030

[0055] 作为式 (1-3) 的具体例中无取代的例子,可列举出如下的例子。

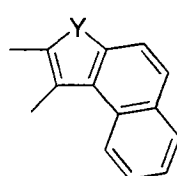
[0056]



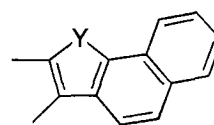
13000



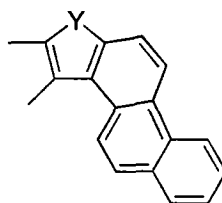
13001



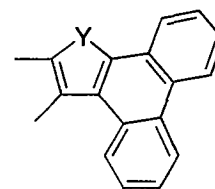
13002



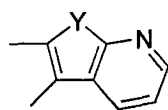
13003



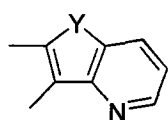
13015



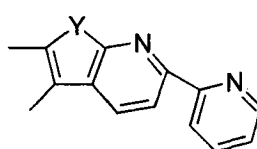
13016



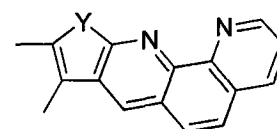
13017



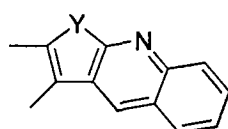
13018



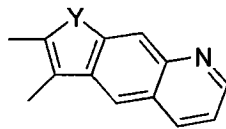
13019



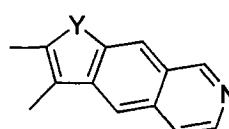
13020



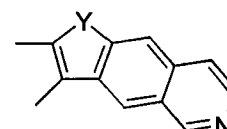
13021



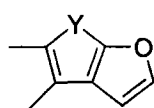
13022



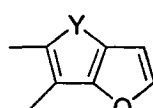
13023



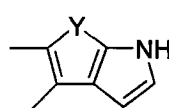
13024



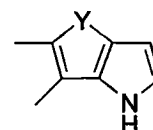
13025



13026



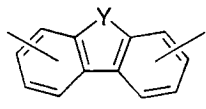
13027



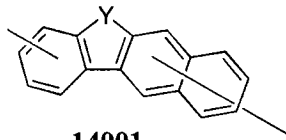
13028

[0057] 作为式 (1-4) 的具体例中无取代的例子,可列举出如下的例子。

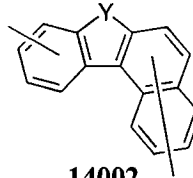
[0058]



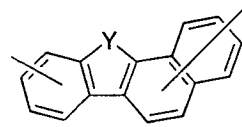
14000



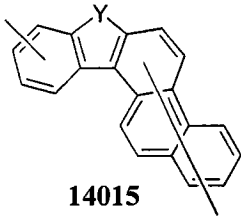
14001



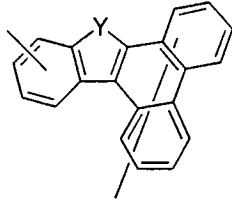
14002



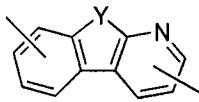
14003



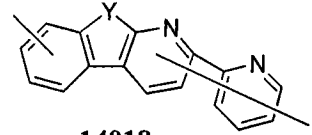
14015



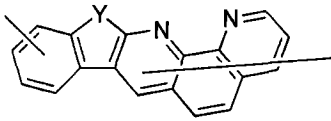
14016



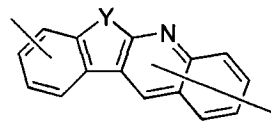
14017



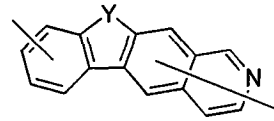
14018



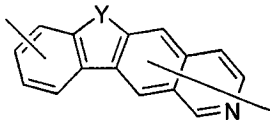
14019



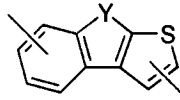
14020



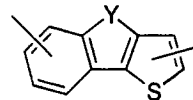
14021



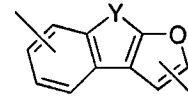
14022



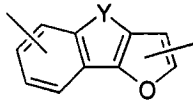
14023



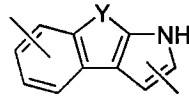
14024



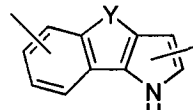
14025



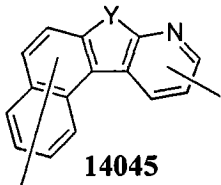
14026



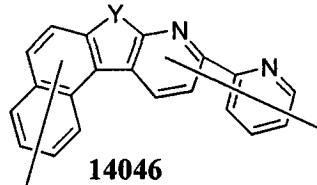
14027



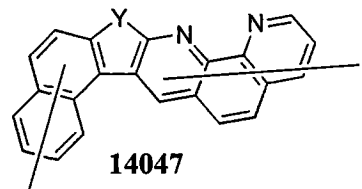
14028



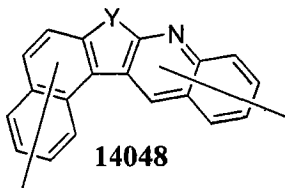
14045



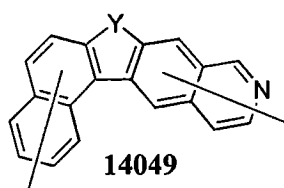
14046



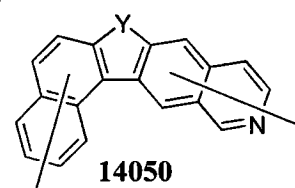
14047



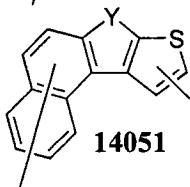
14048



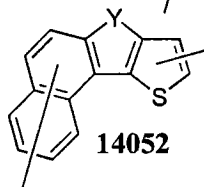
14049



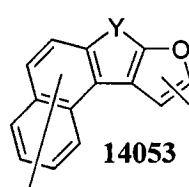
14050



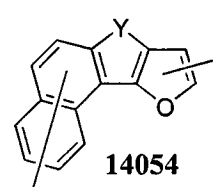
14051



14052

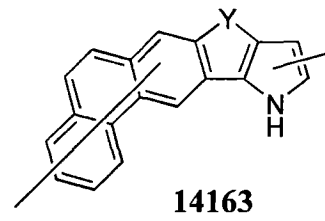
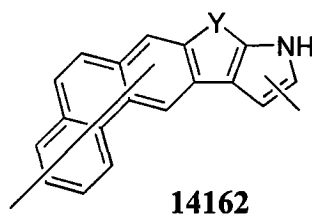
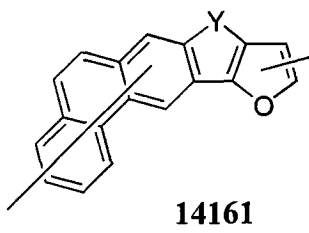
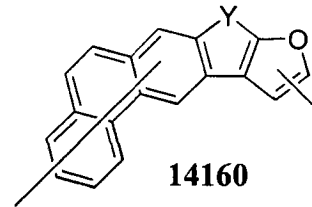
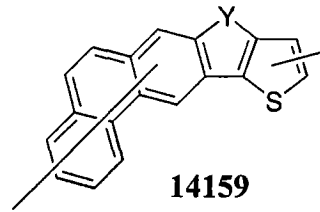
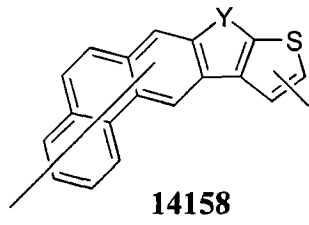
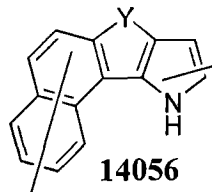
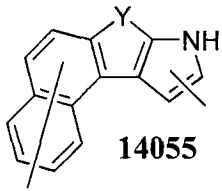


14053

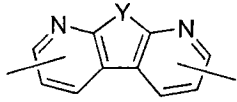


14054

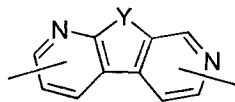
[0059]



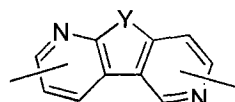
[0060]



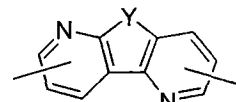
14164



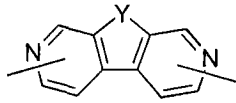
14165



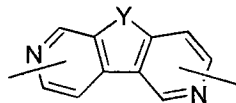
14166



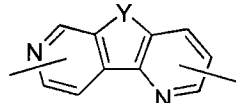
14167



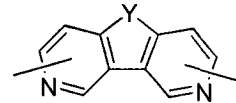
14168



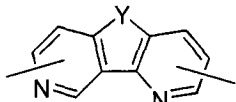
14169



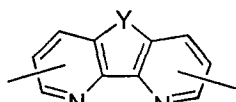
14170



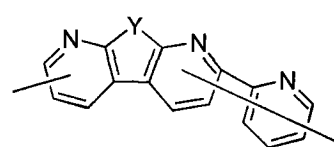
14171



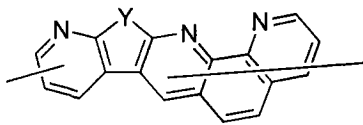
14172



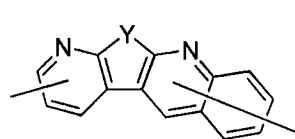
14173



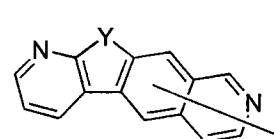
14174



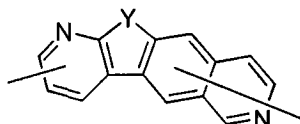
14175



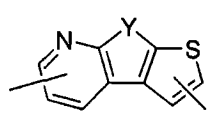
14176



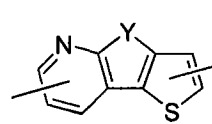
14177



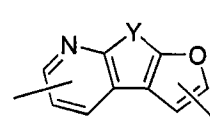
14178



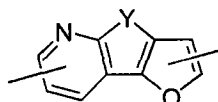
14179



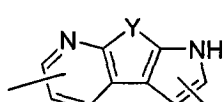
14180



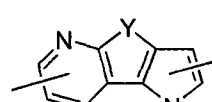
14181



14181

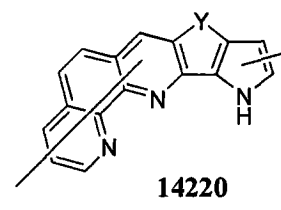
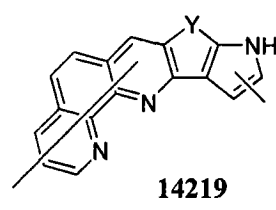
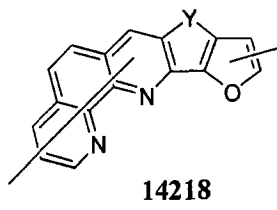
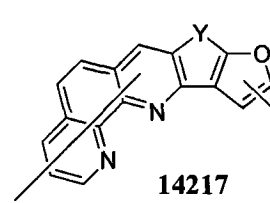
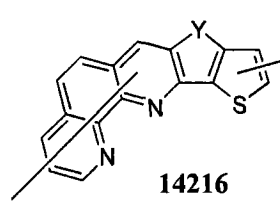
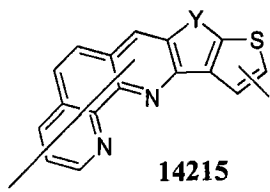
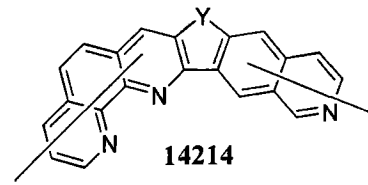
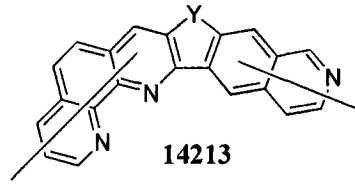
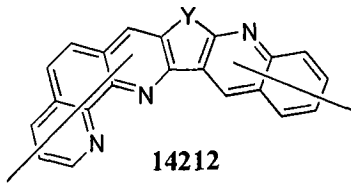
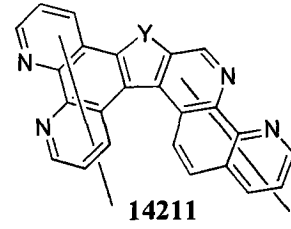
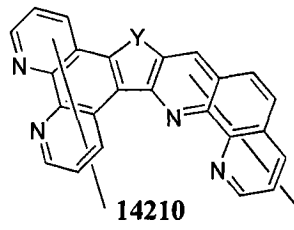
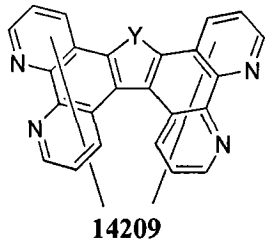
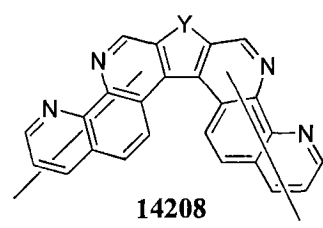
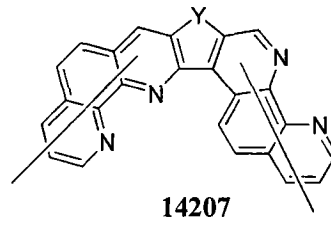
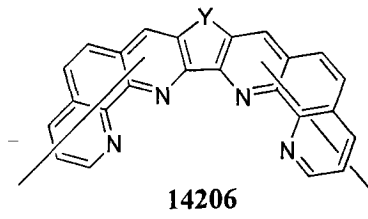


14182

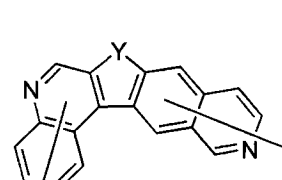
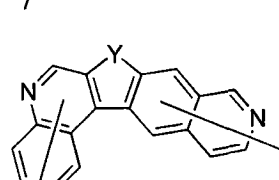
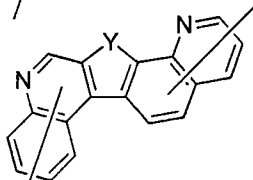
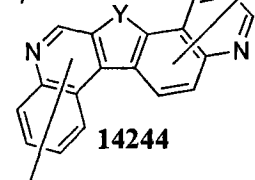
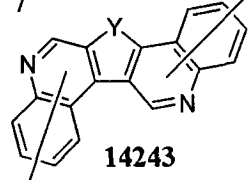
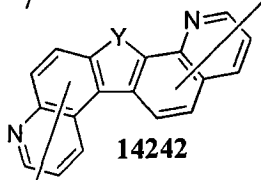
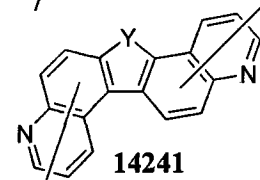
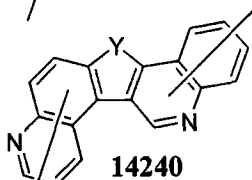
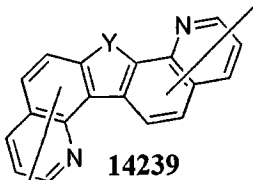
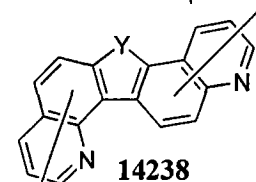
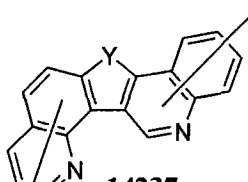
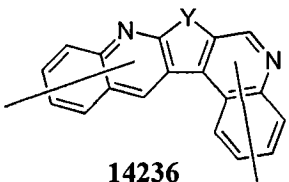
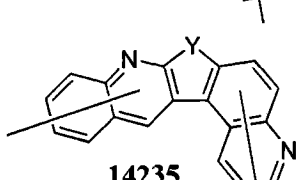
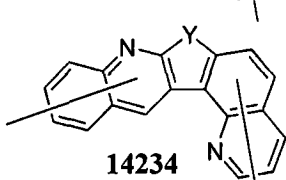
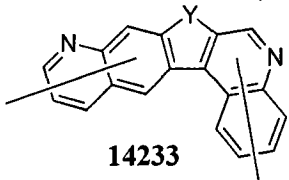
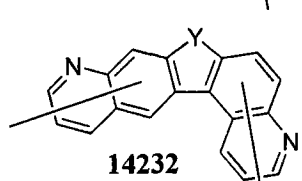
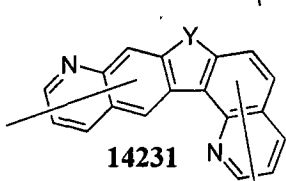
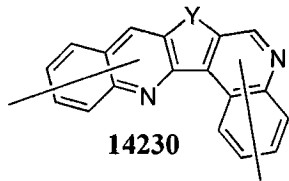
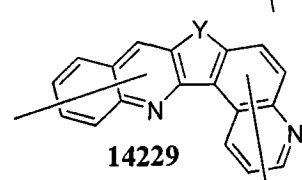
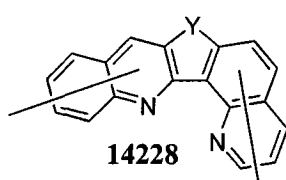
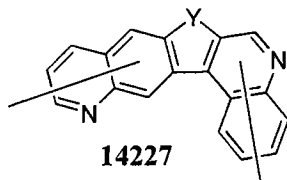
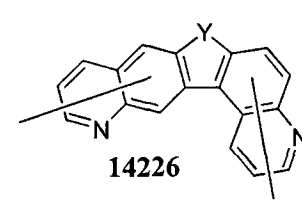
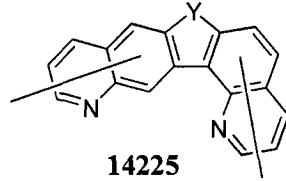
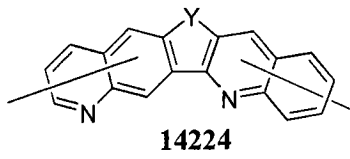
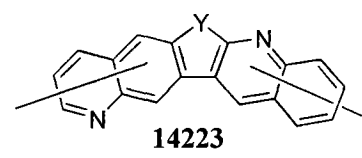
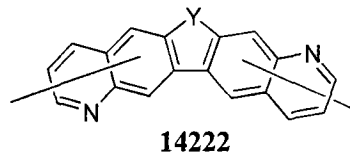
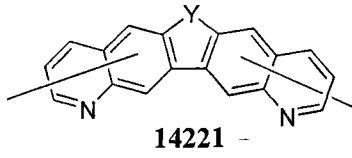


14183

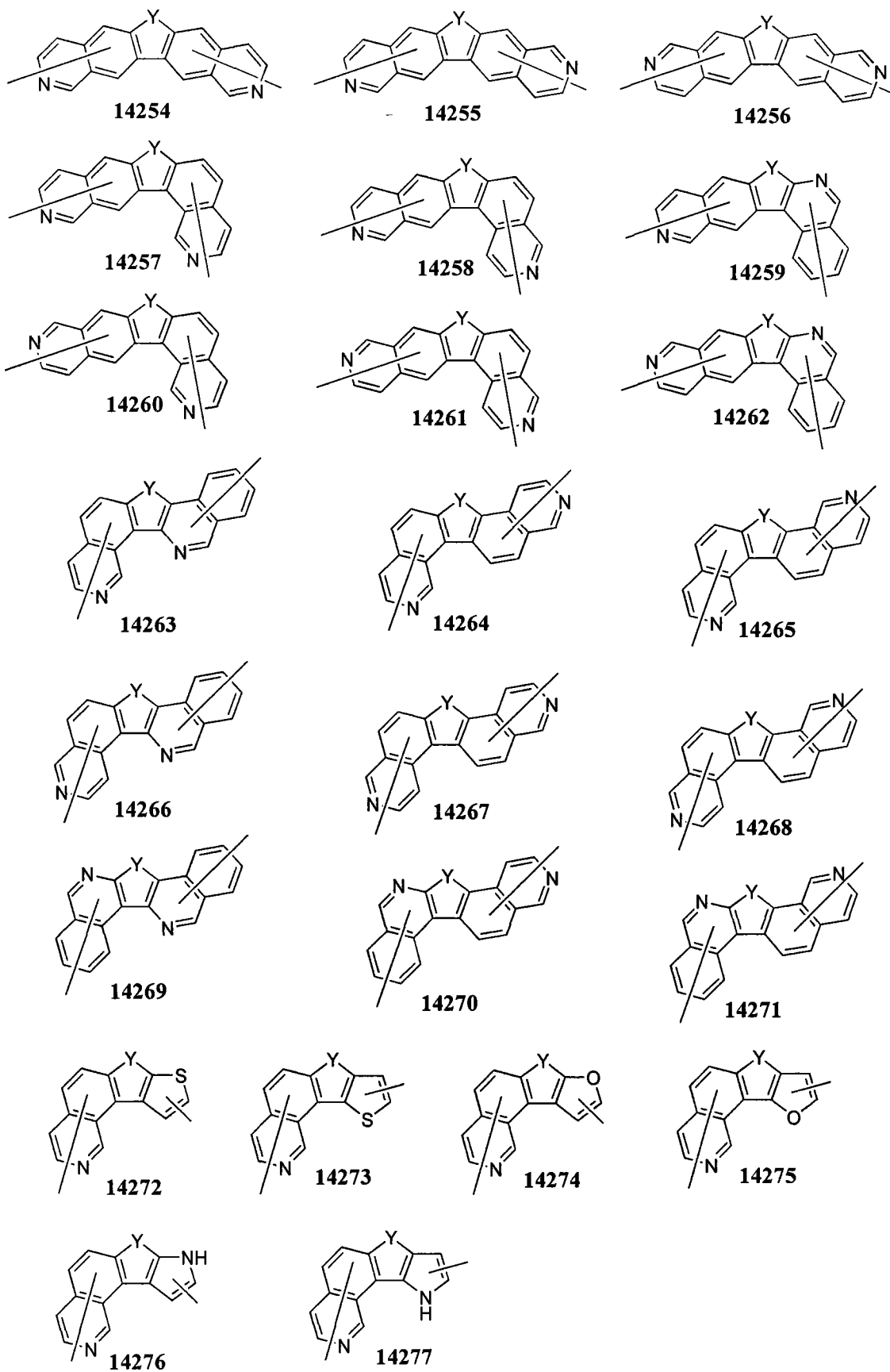
[0061]



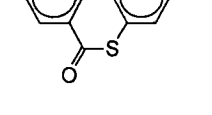
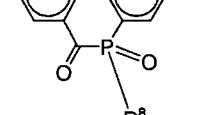
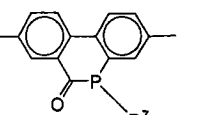
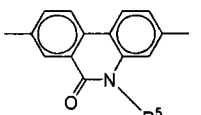
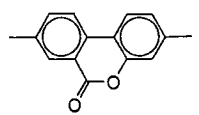
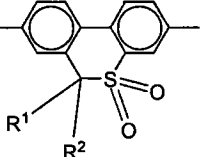
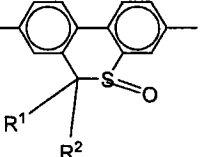
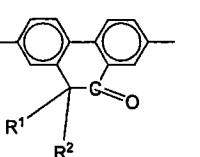
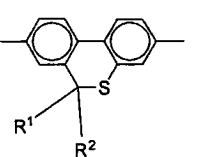
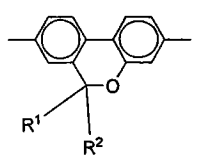
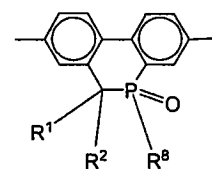
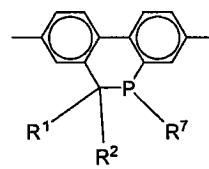
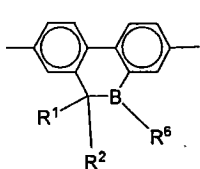
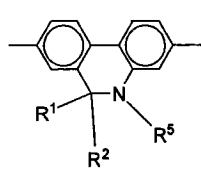
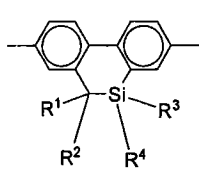
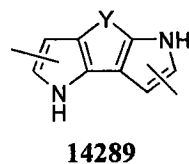
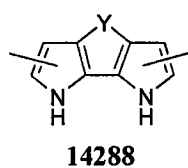
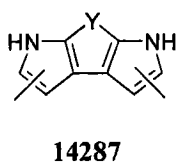
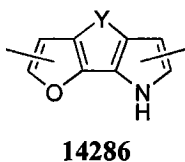
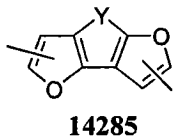
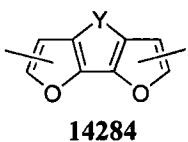
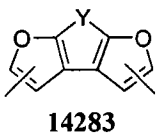
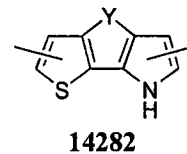
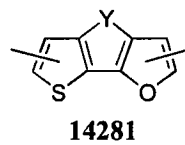
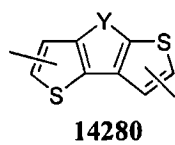
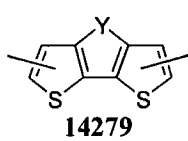
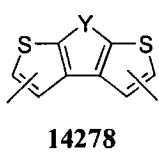
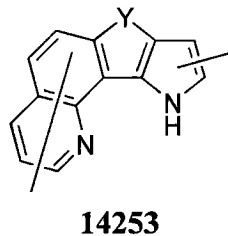
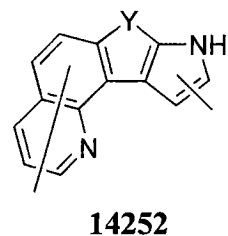
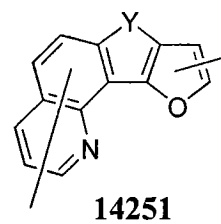
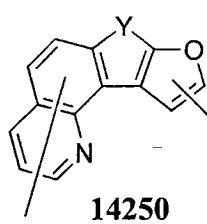
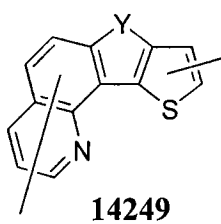
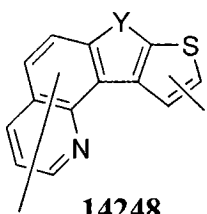
[0062]



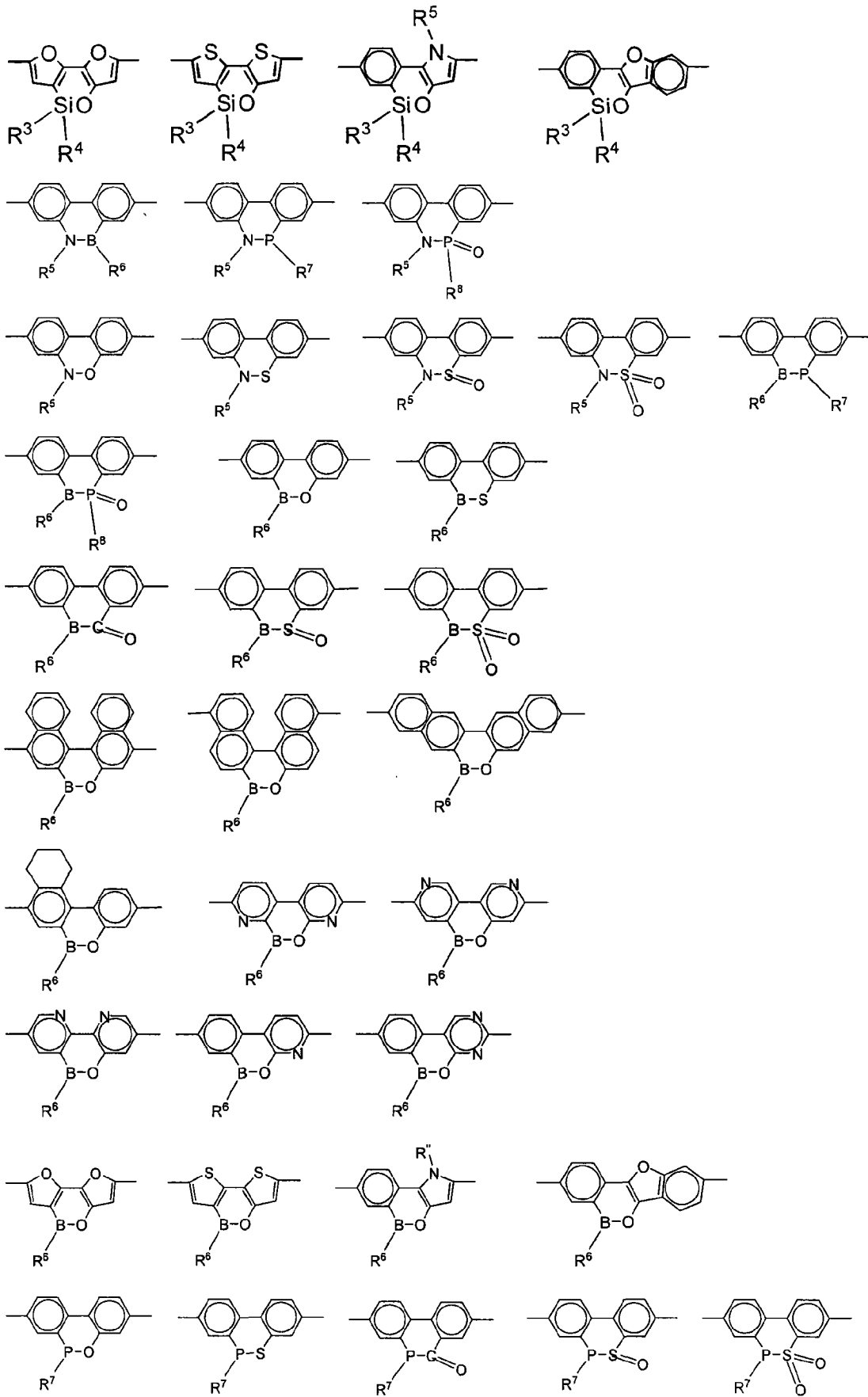
[0063]



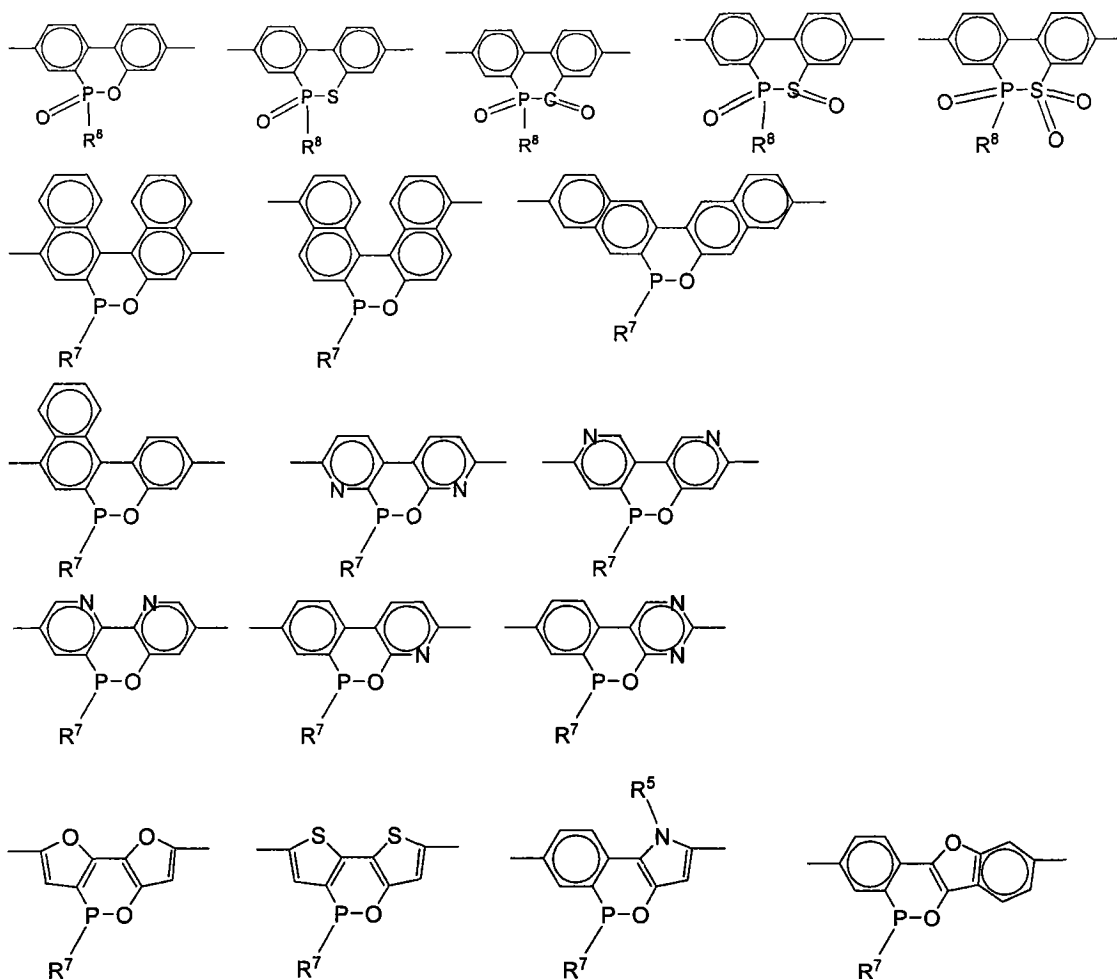
[0064]



[0065]



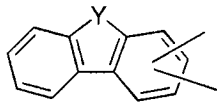
[0067]



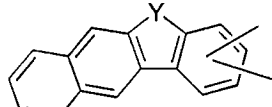
[0068] 上式中的 R¹ ~ R⁸ 各自独立地表示氢原子、卤素原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、酰基、酰氧基、酰胺基、酰亚胺基、亚胺残基、氨基、取代氨基、取代甲硅烷基、取代甲硅烷氧基、取代甲硅烷硫基、取代甲硅烷基氨基、1 价杂环基、杂芳氧基、杂芳硫基、芳基链烯基、芳基乙炔基、羧基或者氰基。R¹ 和 R²、R³ 和 R⁴ 也可以分别相互键合形成环。

[0069] 作为式 (1-5) 的具体例中无取代的例子,可列举出如下的例子。

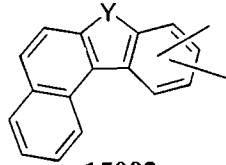
[0070]



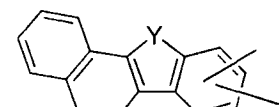
15000



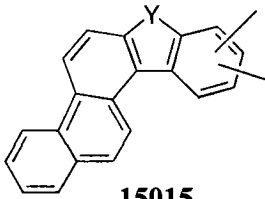
15001



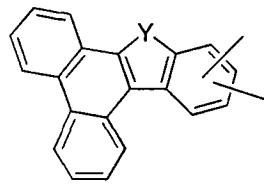
15002



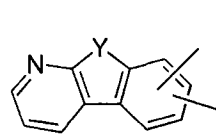
15003



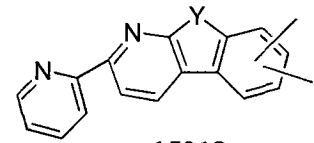
15015



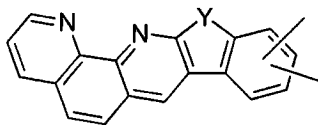
15016



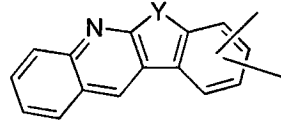
15017



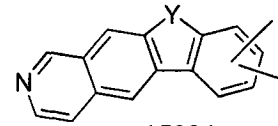
15018



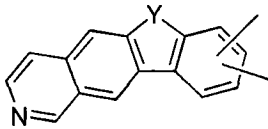
15019



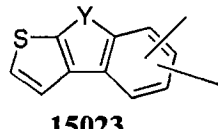
15020



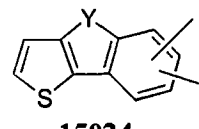
15021



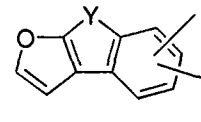
15022



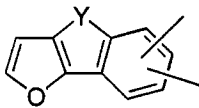
15023



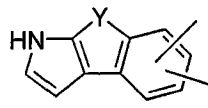
15024



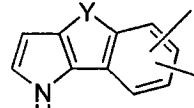
15025



15026

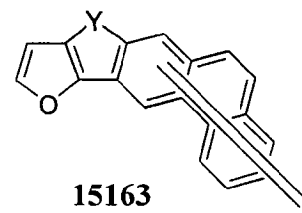
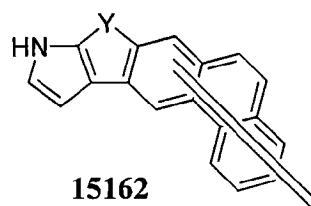
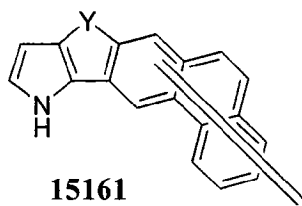
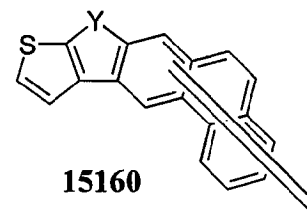
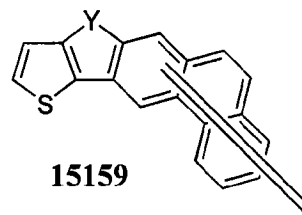
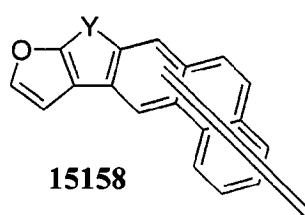
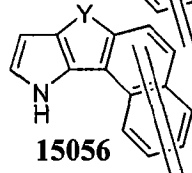
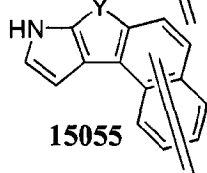
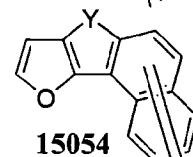
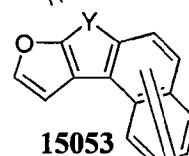
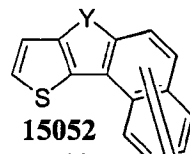
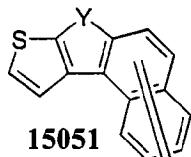
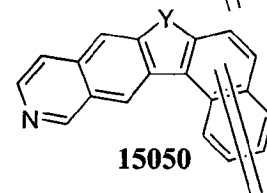
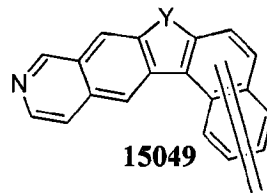
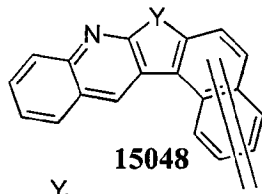
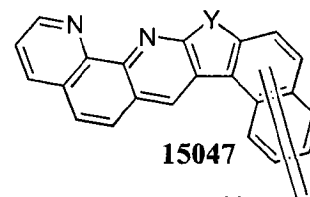
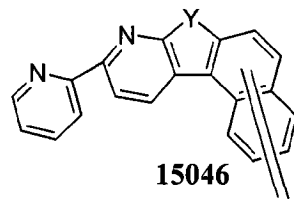
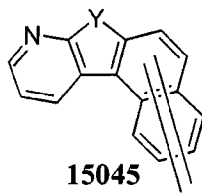
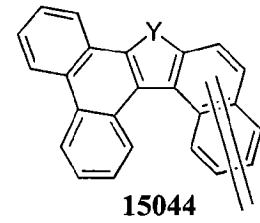
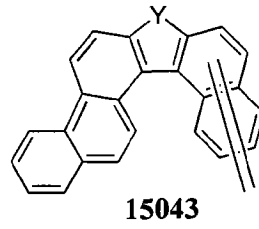
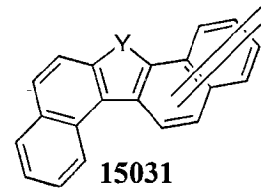
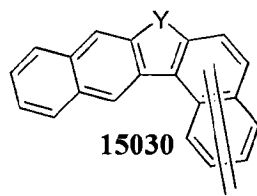
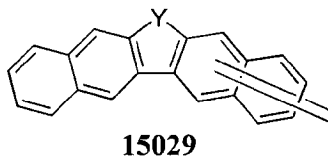


15027

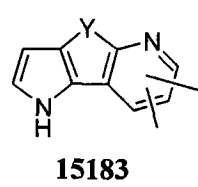
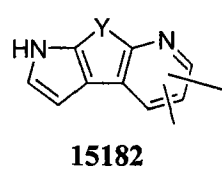
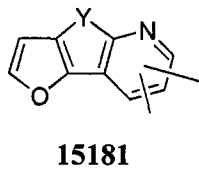
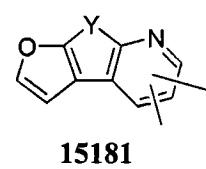
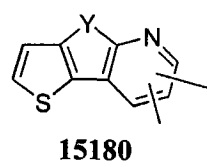
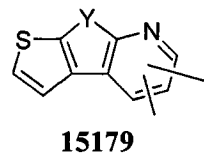
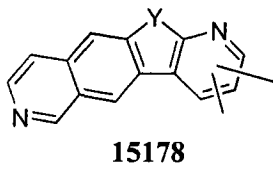
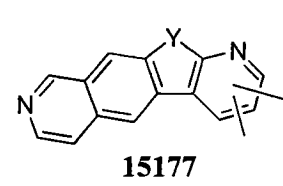
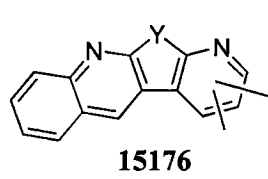
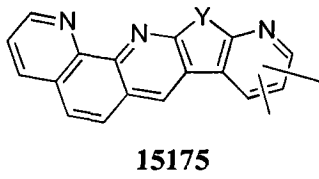
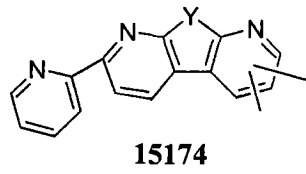
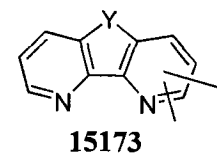
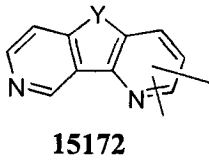
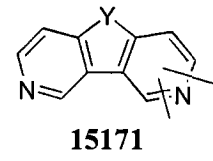
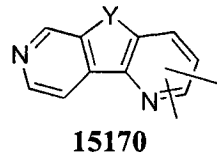
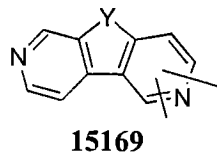
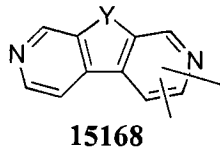
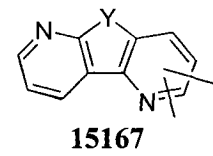
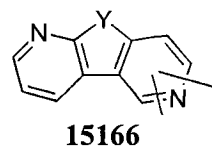
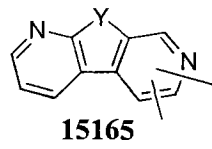
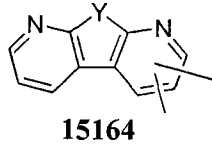


15028

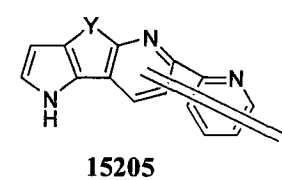
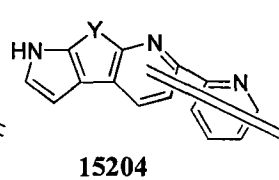
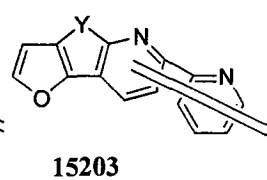
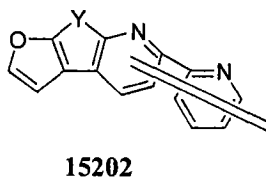
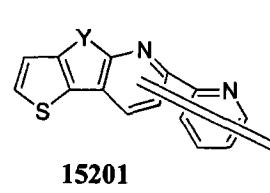
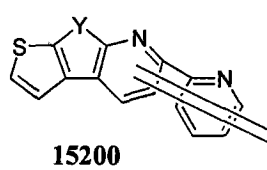
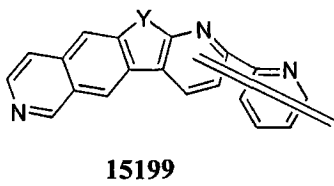
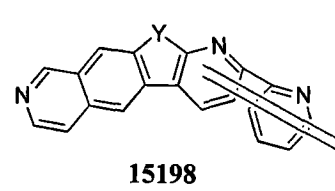
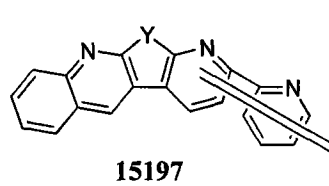
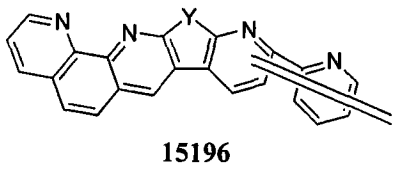
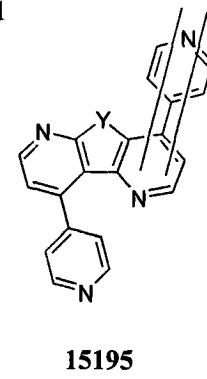
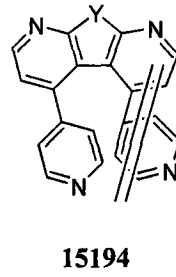
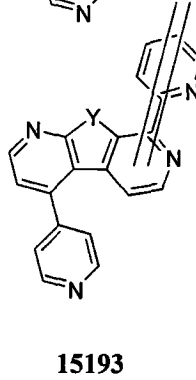
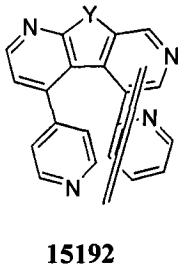
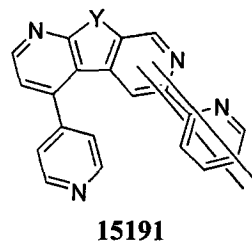
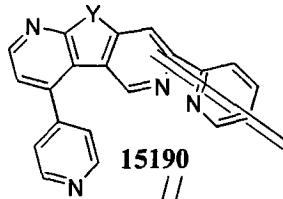
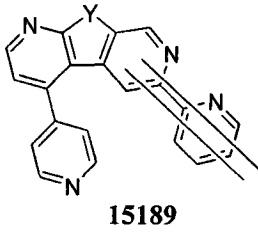
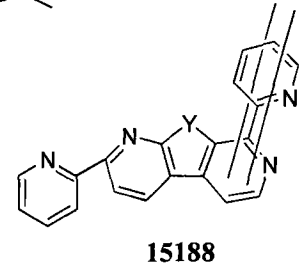
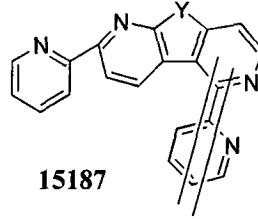
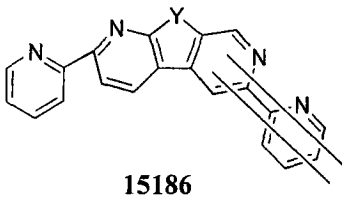
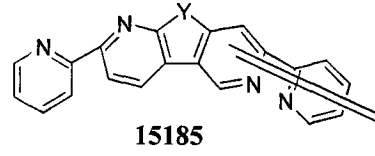
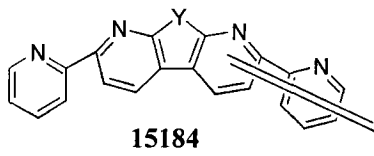
[0071]



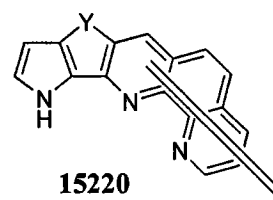
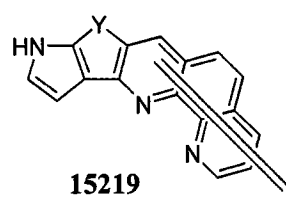
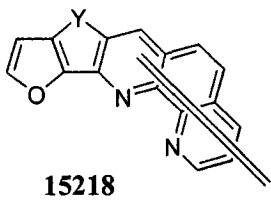
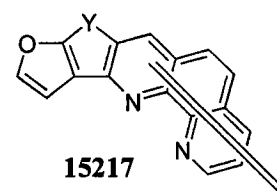
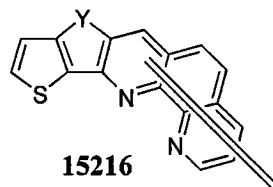
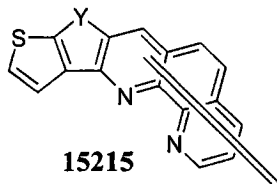
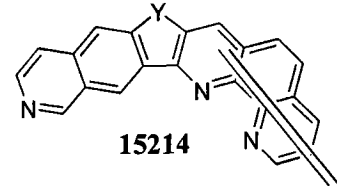
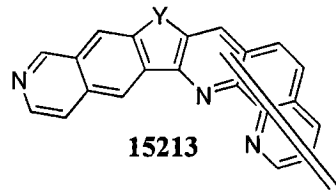
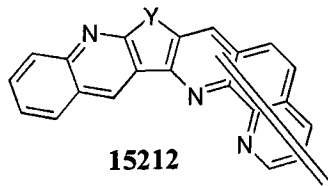
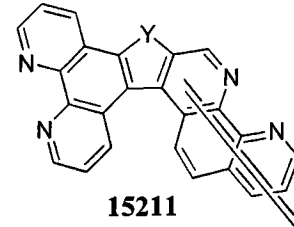
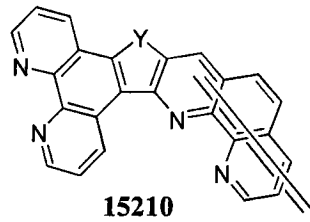
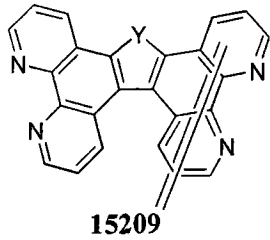
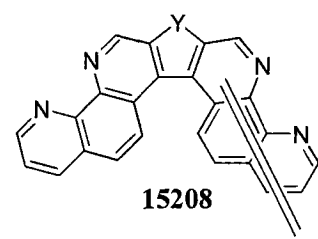
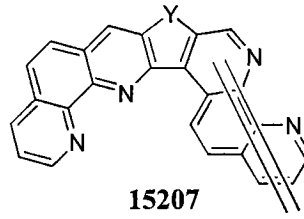
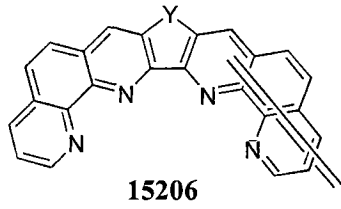
[0072]



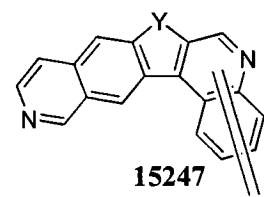
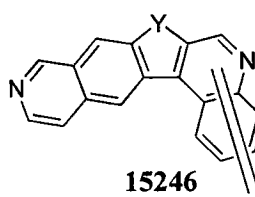
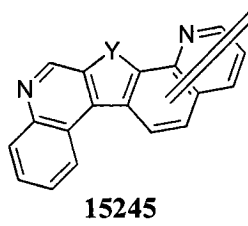
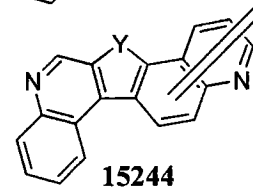
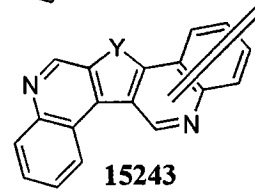
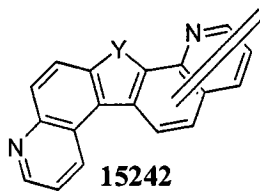
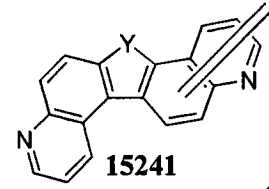
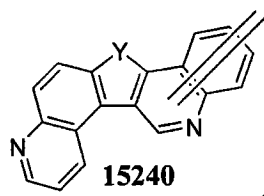
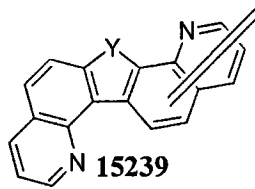
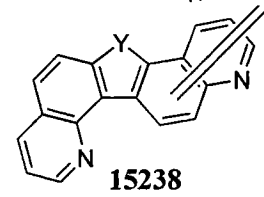
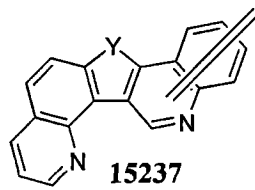
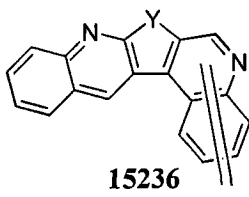
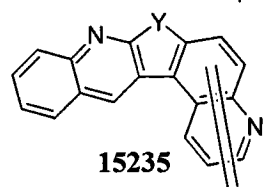
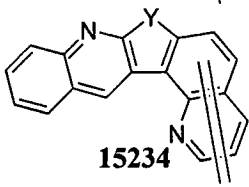
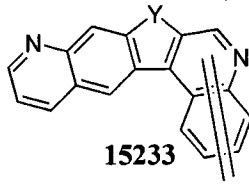
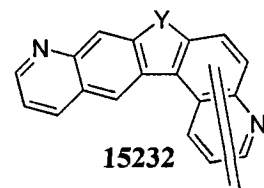
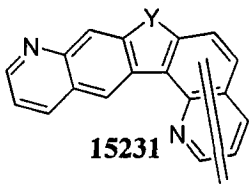
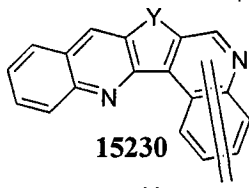
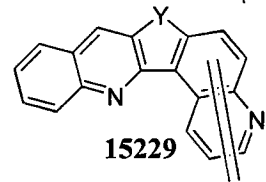
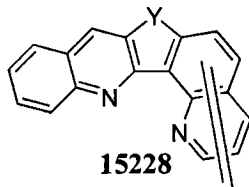
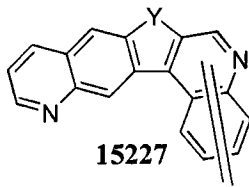
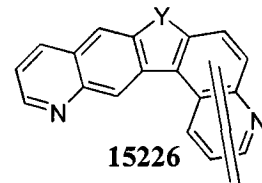
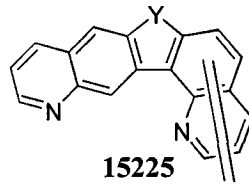
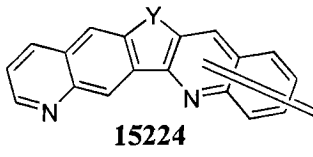
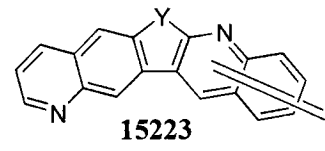
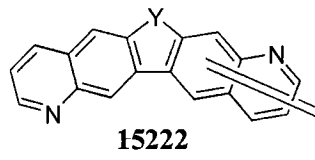
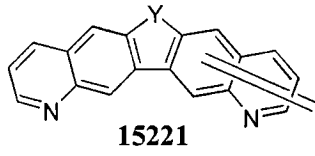
[0073]



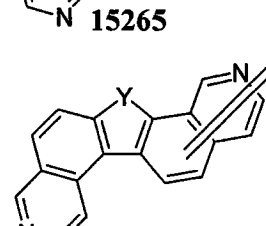
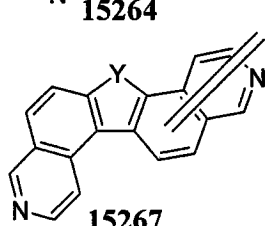
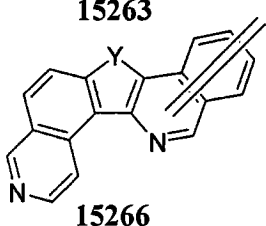
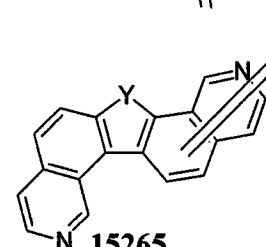
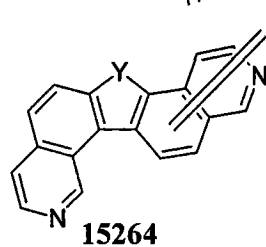
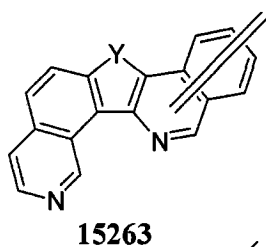
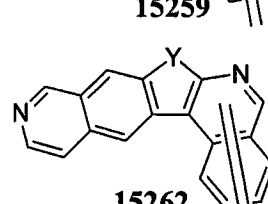
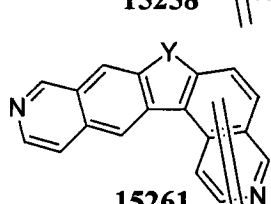
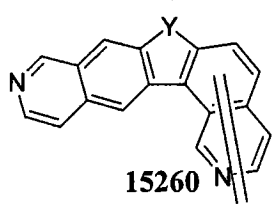
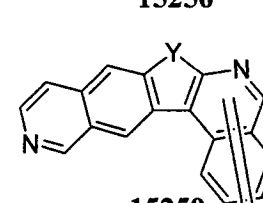
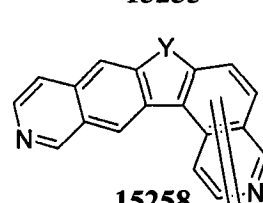
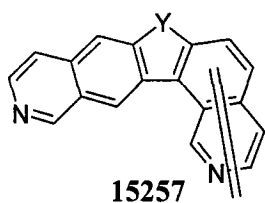
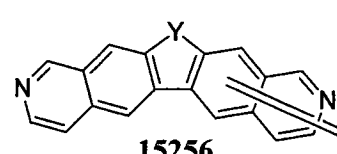
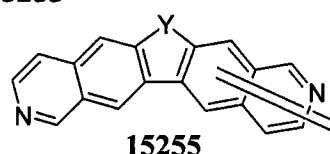
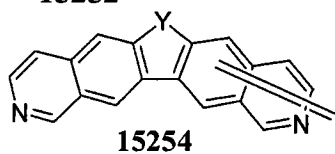
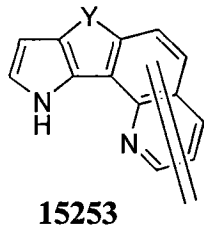
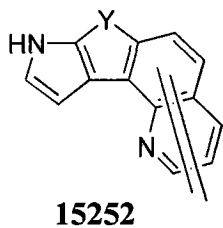
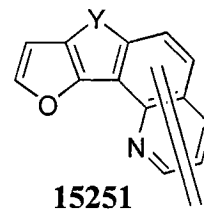
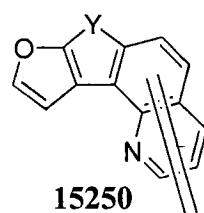
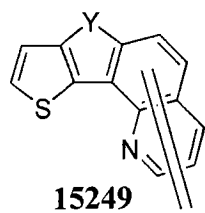
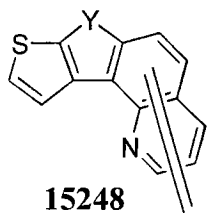
[0074]



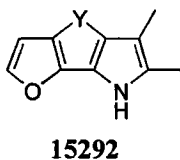
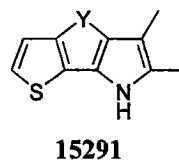
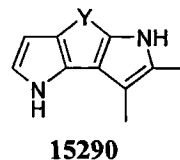
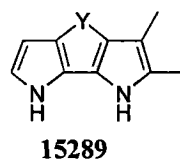
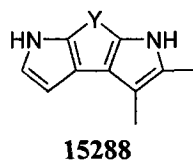
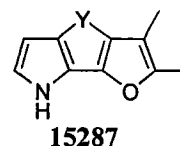
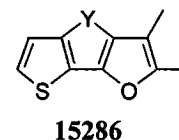
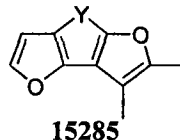
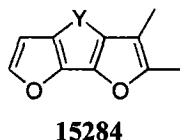
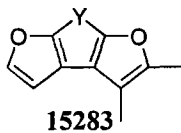
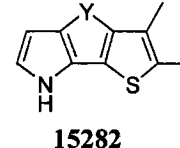
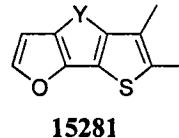
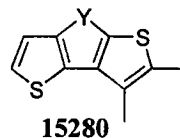
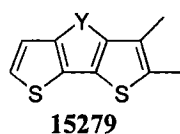
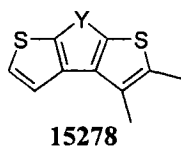
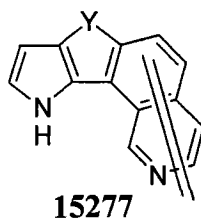
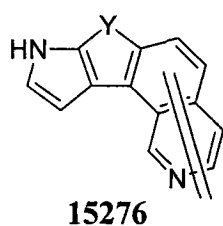
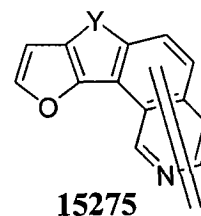
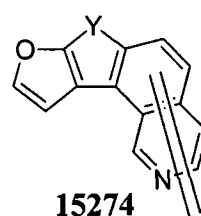
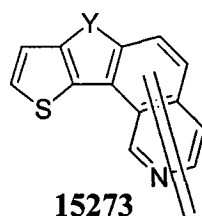
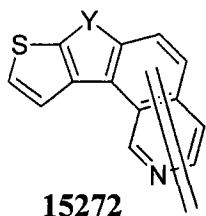
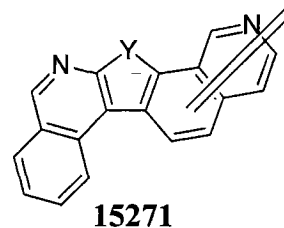
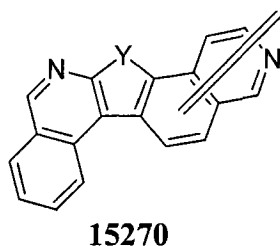
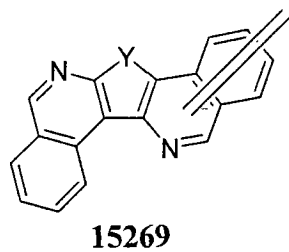
[0075]



[0076]



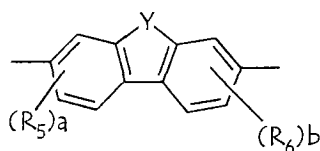
[0077]



[0078] 上述具体例中,从提高溶解性方面考虑,优选在这些芳香族烃基或者杂环上进一步具有取代基的基团。作为取代基,可列举出卤素原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、酰基、酰氧基、酰胺基、酰亚胺基、亚胺残基、氨基、取代氨基、取代甲硅烷基、取代甲硅烷氧基、取代甲硅烷硫基、取代甲硅烷基氨基、1价杂环基、杂芳氧基、杂芳硫基、芳基链烯基、芳基乙炔基、羧基或者氰基,它们也可以相互键合形成环。

[0079] 在上述式(1)中,优选(1-4)、(1-5),更优选(1-4),更优选由下述式(1-6)表示的结构。

[0080]



(1-6)

[0081] (式中, R_5 和 R_6 各自独立地表示烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基链烯基、芳基炔基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、酰氧基、亚胺残基、酰胺基、酰亚胺基、1 价杂环基、羧基或者取代羧基。a 和 b 各自独立地表示 0 ~ 3 的整数。在 R_5 和 R_6 分别为复数的场合, 它们可以相同, 也可以不同。Y 表示与上述相同的含义。)

[0082] 式 (1-6) 中, 优选 Y 为 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-C(R_1)(R_2)-$, 更优选 Y 为 $-S-$ 或者 $-O-$ 。

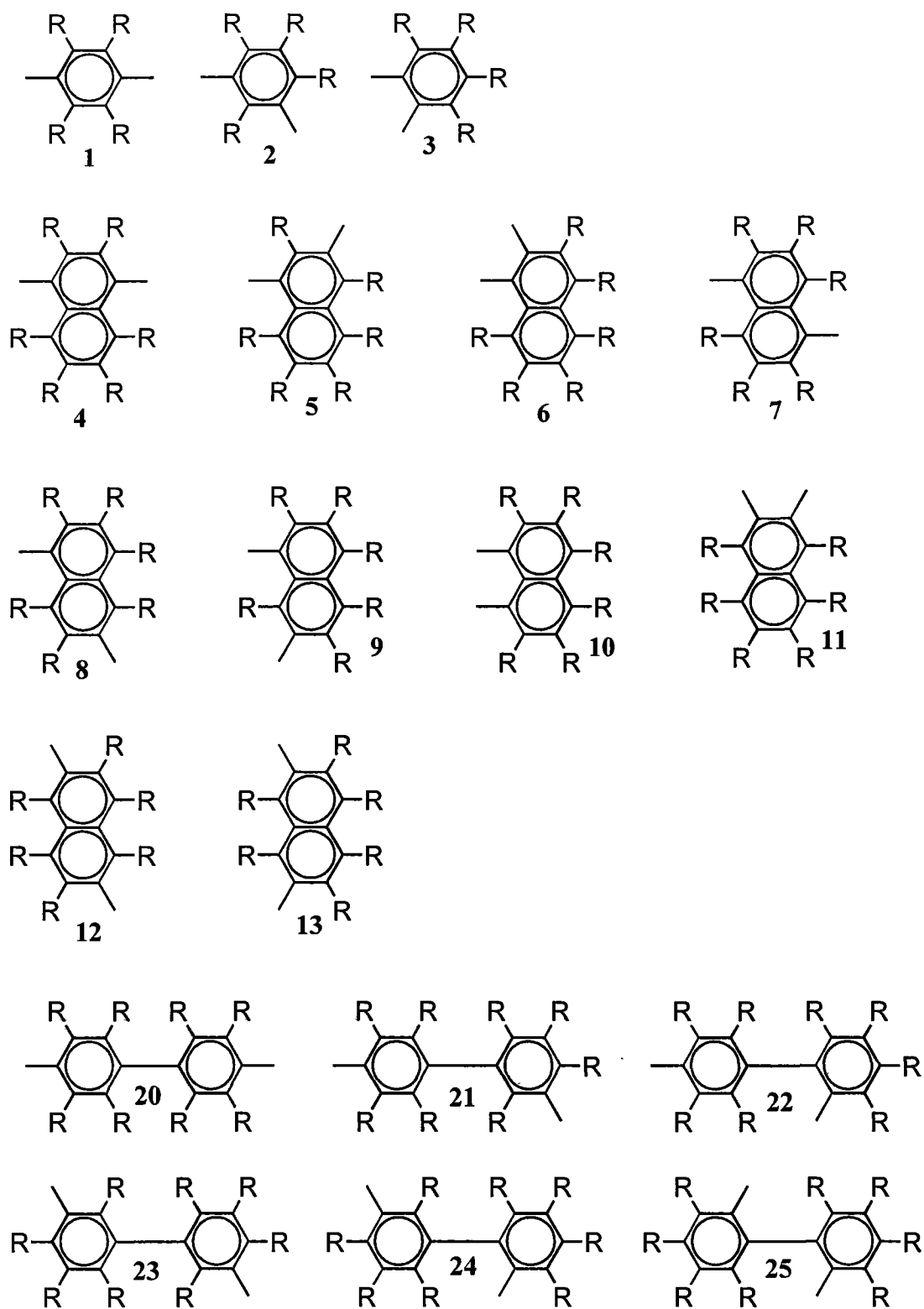
[0083] 另外, 从对溶剂的溶解性的观点考虑, a+b 优选为 1 以上。

[0084] 上述式 (1)、(1-1) ~ (1-8) 中的 P 环、Q 环、A 环、B 环、C 环、D 环、E 环、F 环和 G 环, 优选为芳香族烃环。

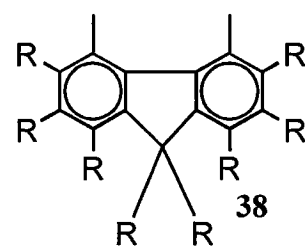
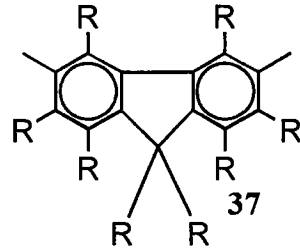
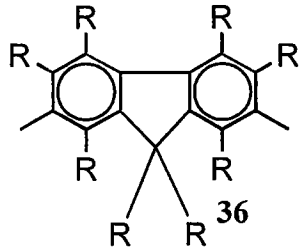
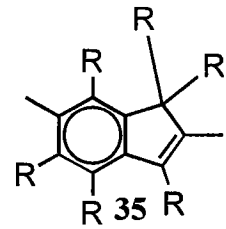
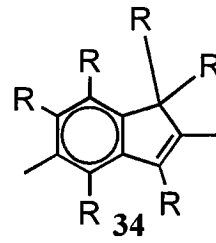
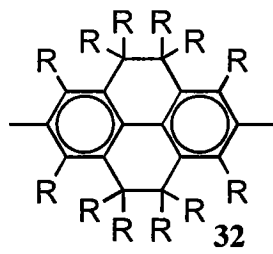
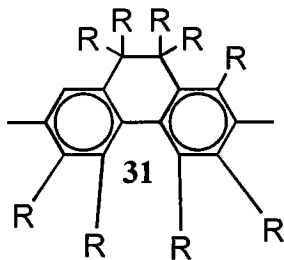
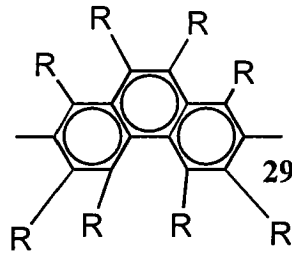
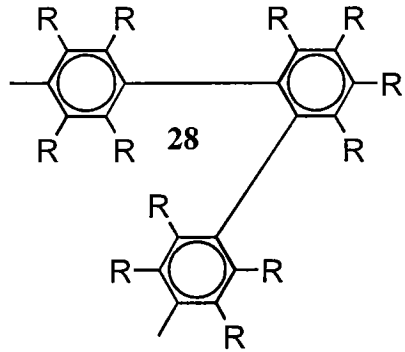
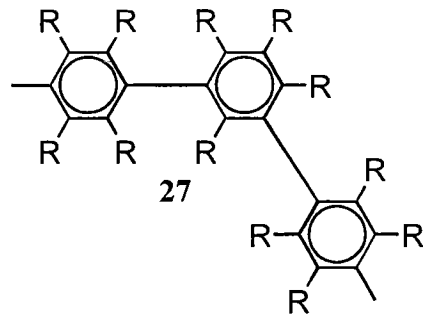
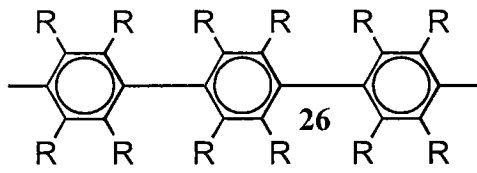
[0085] 对于上述 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 和 Ar_4 , 亚芳基是指从芳香族烃中除去 2 个氢原子而形成的原子团, 碳数通常为 6 ~ 60 左右, 优选为 6 ~ 20。此处, 作为芳香族烃, 包括具有稠环的芳香族烃、独立的苯环或者 2 个以上稠环直接键合或者经由亚乙烯基等的基团键合而成的芳香族烃。

[0086] 作为亚芳基, 可列举出亚苯基 (例如, 下图的式 1 ~ 3)、萘二基 (下图的式 4 ~ 13)、联苯 - 二基 (下图的式 20 ~ 25)、三苯 - 二基 (下图的式 26 ~ 28)、稠环化合物基团 (下图的式 29 ~ 35)、茛 - 二基 (下图的式 36 ~ 38)、1,2-二苯乙烯 - 二基 (下图的式 A ~ D)、二 1,2-二苯乙烯 - 二基 (下图的式 E, F) 等。其中优选亚苯基、亚联苯基、1,2-二苯乙烯 - 二基。

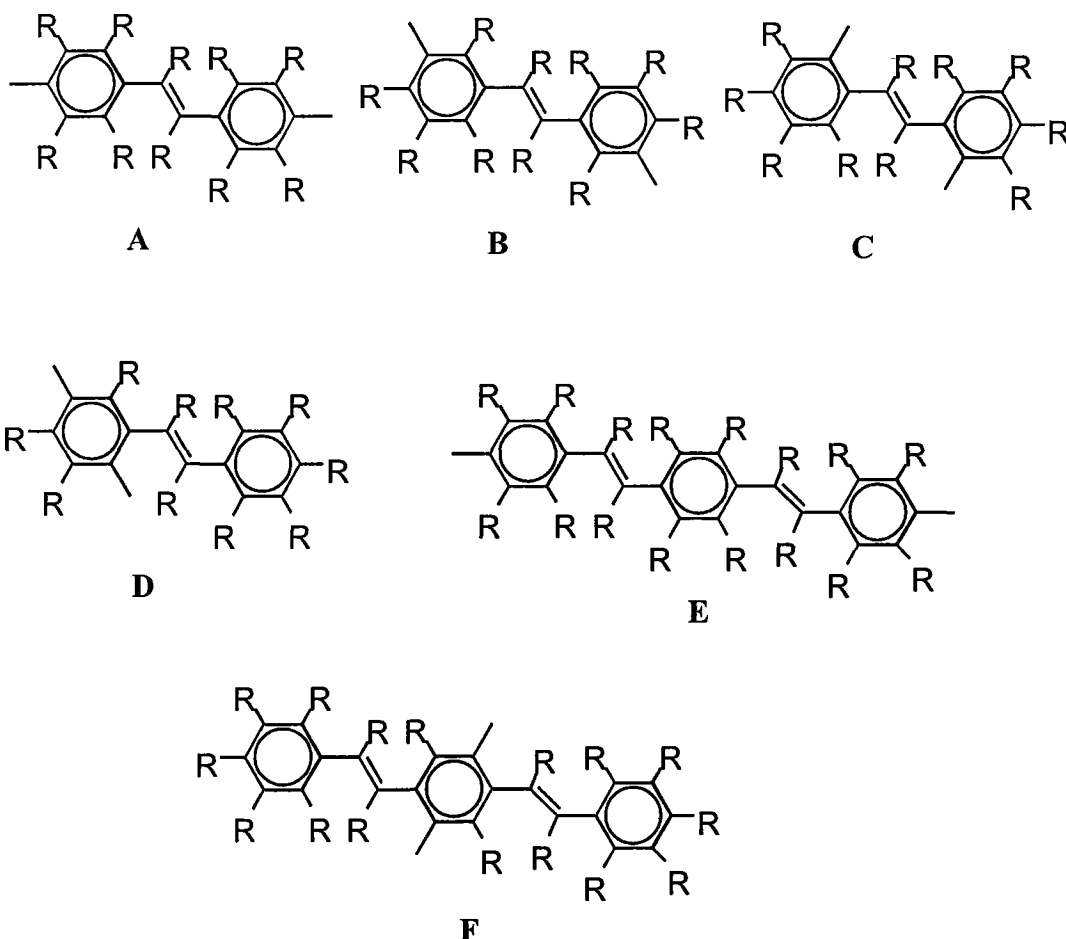
[0087]



[0088]



[0089]



[0090] 另外,2价杂环基是指从杂环化合物中除去2个氢原子后残留的原子团,碳数通常为3~60左右。

[0091] 此处,杂环化合物是指在具有环式结构的有机化合物中,构成环的元素不仅是碳原子,而且在环内还含有氧、硫、氮、磷、硼、砷等杂原子的化合物。

[0092] 作为2价杂环基,可列举出例如以下的基团。

[0093] 即:含有氮作为杂原子的2价杂环基;吡啶一二基(下图的式39~44)、二氮杂亚苯基(下图的式45~48)、喹啉二基(下图的式49~63)、喹喔啉二基(下图的式64~68)、吡啶二基(下图的式69~72)、联吡啶二基(下图的式73~75)、菲咯啉二基(下图的式76~78)、等。含有硅、氮、硒等作为杂原子、且具有芴结构的基团(下图的式79~93)。

[0094] 可列举出,含有硅、氮、硫、硒等作为杂原子的5元环杂环基:(下图的式94~98)。

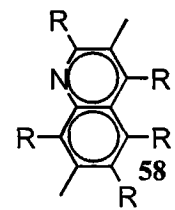
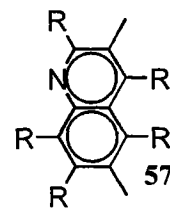
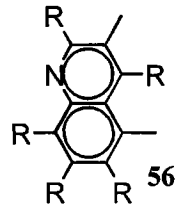
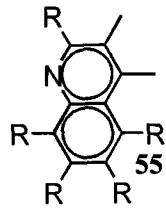
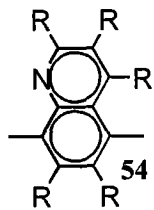
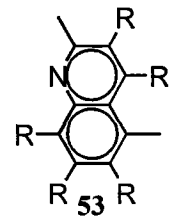
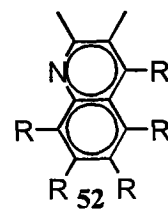
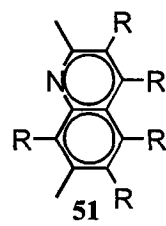
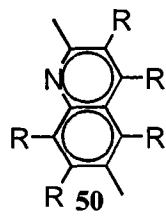
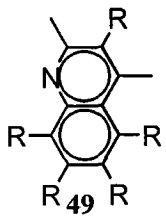
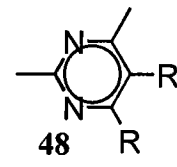
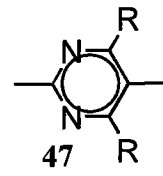
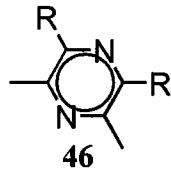
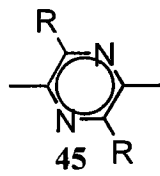
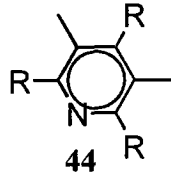
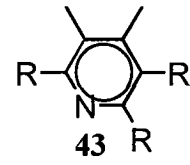
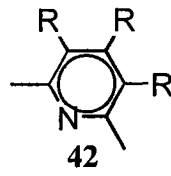
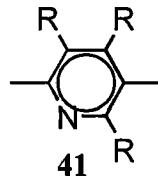
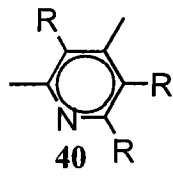
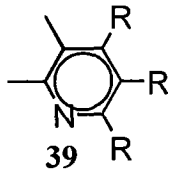
[0095] 可列举出,含有硅、氮、硒等作为杂原子的5元环稠环基:(下图的式99~110)。

[0096] 可列举出,含有硅、氮、硫、硒等作为杂原子的5元环杂环基、且在该杂原子的 α 位上键合、形成2聚物或低聚物的基团:(下图的式111~112)。

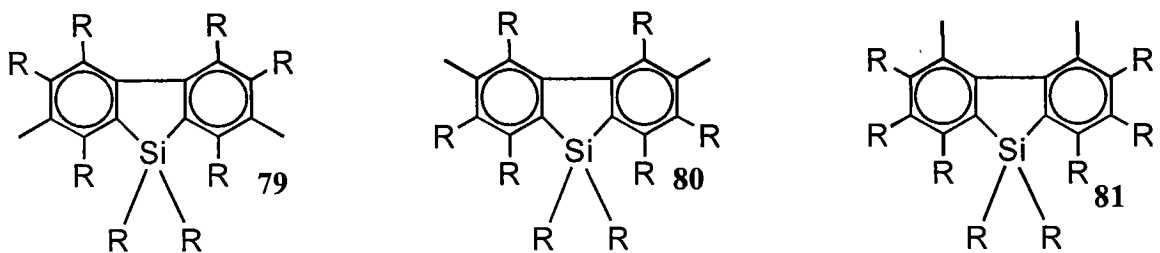
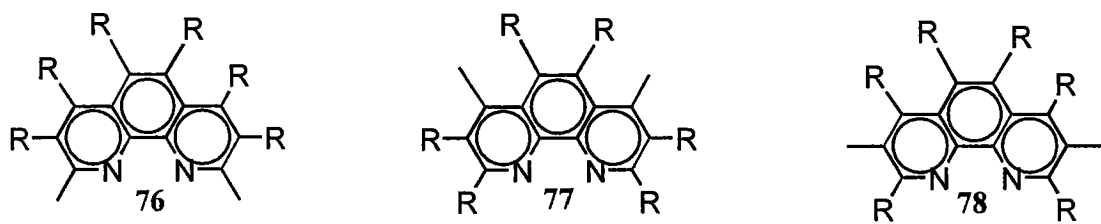
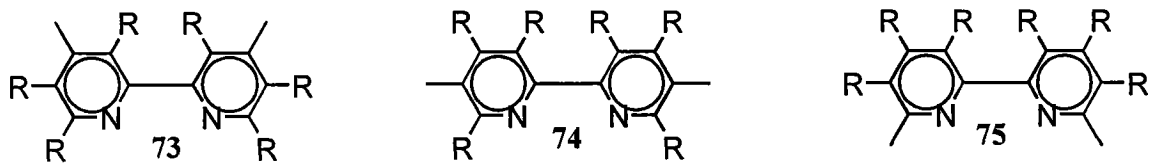
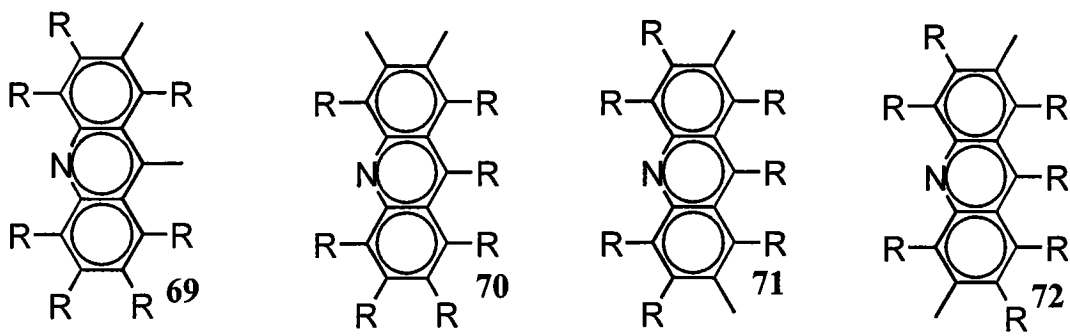
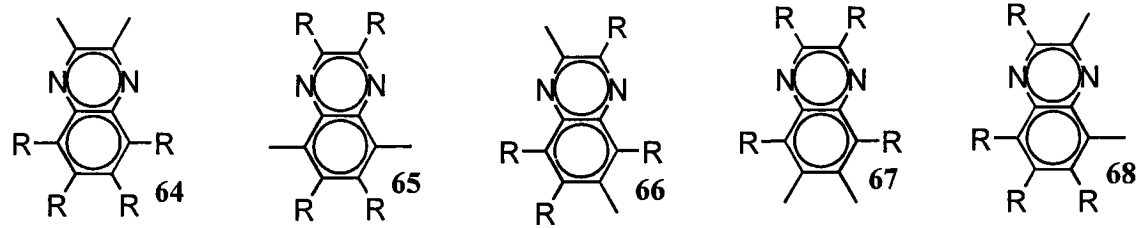
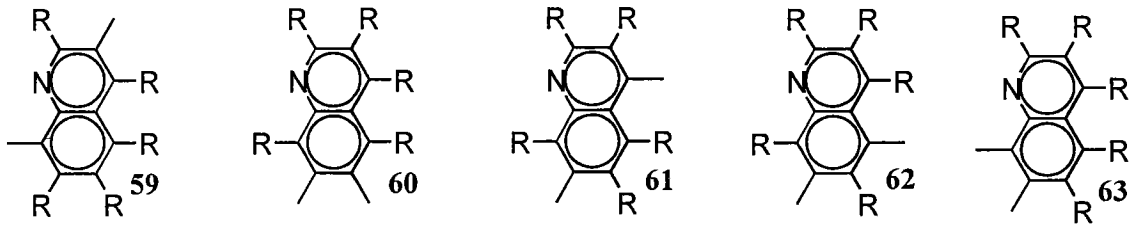
[0097] 可列举出,含有硅、氮、硫、硒等作为杂原子的5元环杂环基、且在该杂原子的 α 位上与苯基键合的基团:(下图的式113~119)。

[0098] 可列举出,在含有氧、氮、硫、等作为杂原子的5元环稠杂环基上进行苯基或咪唑基、噻吩基取代的基团:(下图的式120~125)。

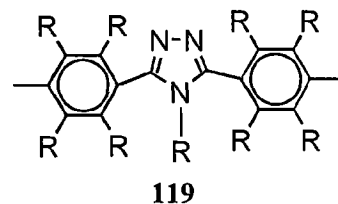
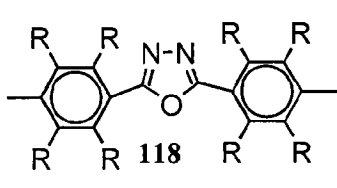
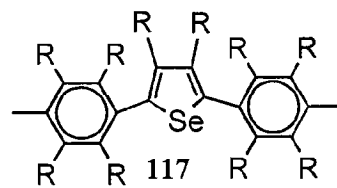
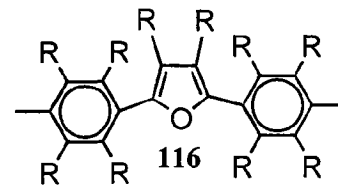
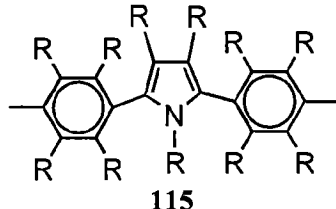
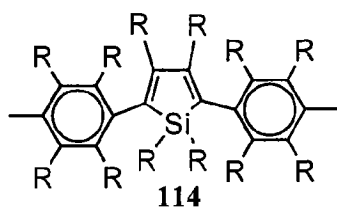
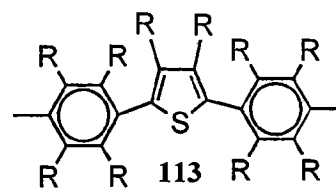
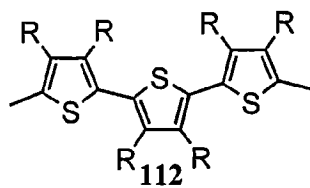
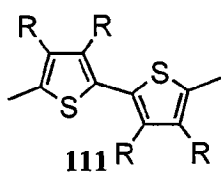
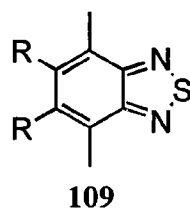
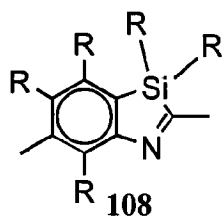
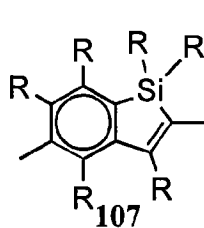
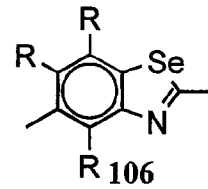
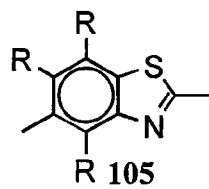
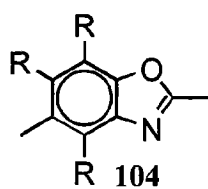
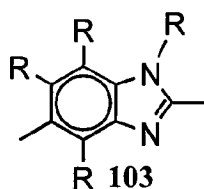
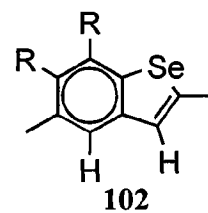
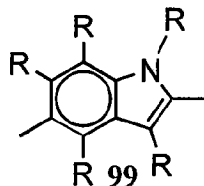
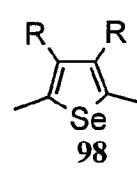
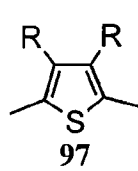
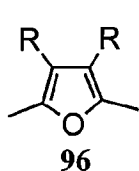
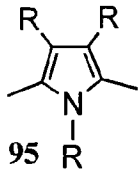
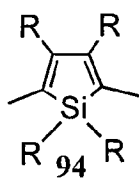
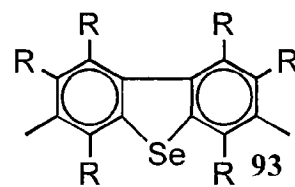
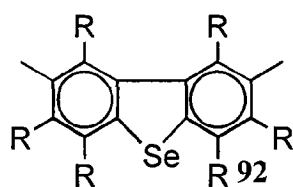
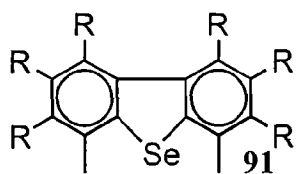
[0099]



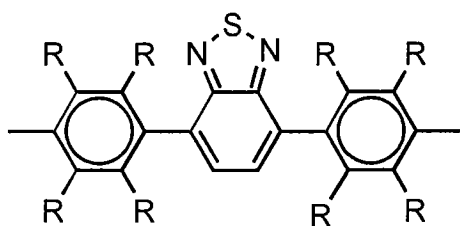
[0100]



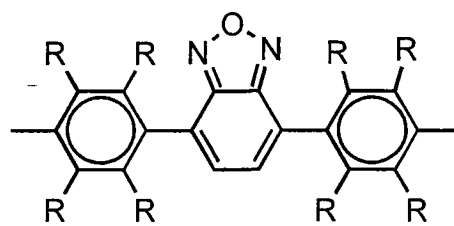
[0101]



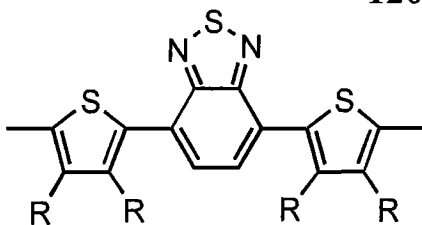
[0102]



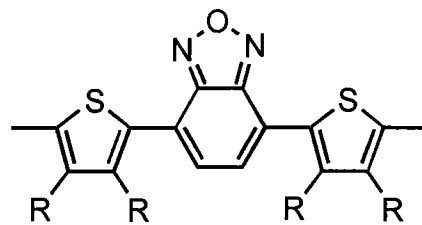
120



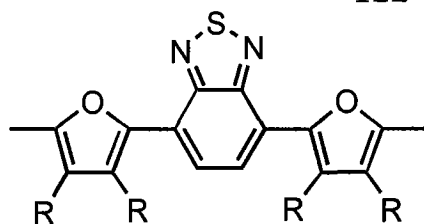
121



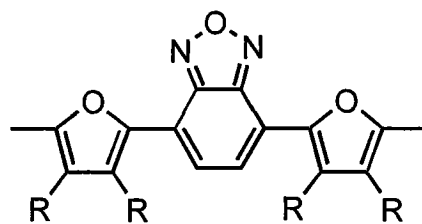
122



123



124



125

[0103] 在上述的式 1 ~ 125 中, R 各自独立地表示氢原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基链烯基、芳基炔基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、卤素原子、酰基、酰氧基、亚胺残基、酰胺基、酰亚胺基、1 价杂环基、羧基、取代羧基或者氰基。另外, 式 1 ~ 125 的基团所具有的碳原子, 可以被氮原子、氧原子或者硫原子取代, 氢原子也可以被氟原子取代。

[0104] 上述式 (1) ~ (12)、(1-1) ~ (1-10) 以及上述例示式中所示的、烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基链烯基、芳基炔基、取代氨基、取代甲硅烷基、卤素原子、酰基、酰氧基、亚胺残基、酰胺基、酰亚胺基、1 价杂环基、羧基、取代羧基, 全部具有同样的含义。

[0105] 作为烷基, 可以是直链、支链或者环状中的任一种。碳数通常为 1 ~ 20 左右, 优选碳数为 3 ~ 20。具体地, 可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、3, 7-二甲基辛基、月桂基、三氟甲基、五氟乙基、全氟丁基、全氟己基、全氟辛基等, 优选戊基、己基、辛基、2-乙基己基、癸基、3, 7-二甲基辛基。

[0106] 烷氧基可以是直链、支链或者环状中的任一种。碳数通常为 1 ~ 20 左右, 优选碳数为 3 ~ 20。具体地, 可列举出甲氧基、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、全氟己基、全氟辛基、甲氧基甲氧基、2-甲氧基乙氧基等, 优选戊氧基、己氧基、辛氧基、2-乙基己氧基、癸氧基、3, 7-二甲基辛氧基。

[0107] 烷硫基可以是直链、支链或者环状中的任一种。碳数通常为 1 ~ 20 左右, 优选碳数为 3 ~ 20。具体地, 可列举出甲硫基、乙硫基、丙硫基、异丙硫基、丁硫基、异丁硫基、叔丁硫

基、戊硫基、己硫基、环己硫基、庚硫基、辛硫基、2-乙基己硫基、壬硫基、癸硫基、3,7-二甲基辛硫基、月桂硫基、三氟甲硫基等,优选戊硫基、己硫基、辛硫基、2-乙基己硫基、癸硫基、3,7-二甲基辛硫基。

[0108] 芳基的碳数通常为 6 ~ 60 左右,优选为 7 ~ 48。具体地,可列举出苯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基 ($C_1 \sim C_{12}$ 表示碳数为 1 ~ 12。以下也同样)、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基、五氟苯基等,优选 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基。此处,芳基是指从芳香族烃中除去 1 个氢原子而形成的原子团。此处,作为芳香族烃,包括具有稠环的芳香族烃、2 个以上的独立苯环或者稠环直接地或者通过亚乙烯基等基团键合而成的芳香族烃。

[0109] 作为 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基,具体地可列举出甲氧基、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、月桂氧基等。

[0110] 作为 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基,具体地可列举出甲基苯基、乙基苯基、二甲基苯基、丙基苯基、**菜**基、甲基乙基苯基、异丙基苯基、丁基苯基、异丁基苯基、叔丁基苯基、戊基苯基、异戊基苯基、己基苯基、庚基苯基、辛基苯基、壬基苯基、癸基苯基、十二烷基苯基等。

[0111] 作为芳氧基,其碳数通常为 6 ~ 60 左右,优选为 7 ~ 48。具体地,可列举出苯氧基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯氧基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯氧基、1-萘氧基、2-萘氧基、五氟苯氧基等,优选 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯氧基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯氧基。

[0112] 作为 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基,具体地可列举出甲氧基、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、月桂氧基等。

[0113] 作为 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯氧基,具体地可列举出甲基苯氧基、乙基苯氧基、二甲基苯氧基、丙基苯氧基、1,3,5-三甲基苯氧基、甲基乙基苯氧基、异丙基苯氧基、丁基苯氧基、异丁基苯氧基、叔丁基苯氧基、戊基苯氧基、异戊基苯氧基、己基苯氧基、庚基苯氧基、辛基苯氧基、壬基苯氧基、癸基苯氧基、十二烷基苯氧基等。

[0114] 作为芳硫基,其碳数通常为 6 ~ 60 左右,优选碳数为 7 ~ 48。具体地,可列举出苯硫基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯硫基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯硫基、1-萘硫基、2-萘硫基、五氟苯硫基等,优选 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯硫基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯硫基。

[0115] 作为芳基烷基,其碳数通常为 7 ~ 60 左右,优选为 7 ~ 48。具体地,可列举出苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、1-萘基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、2-萘基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基等,优选 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基。

[0116] 作为芳基烷氧基,其碳数通常为 7 ~ 60 左右,优选碳数为 7 ~ 48。具体地,可列举出苯基甲氧基、苯基乙氧基、苯基丁氧基、苯基戊氧基、苯基己氧基、苯基庚氧基、苯基辛氧基等的苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基、1-萘基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基、2-萘基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基等,优选 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基。

[0117] 作为芳基烷硫基,其碳数通常为 7 ~ 60 左右,优选碳数为 7 ~ 48。具体地,可列举出苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷硫基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷硫基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基- $C_1 \sim$

C_{12} 烷硫基、1-萘基 $-C_1 \sim C_{12}$ 烷硫基、2-萘基 $-C_1 \sim C_{12}$ 烷硫基等, 优选 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基 $-C_1 \sim C_{12}$ 烷硫基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基 $-C_1 \sim C_{12}$ 烷硫基。

[0118] 作为芳基链烯基, 其碳数通常为 7 ~ 60 左右, 优选碳数为 7 ~ 48。具体地, 可列举出苯基 $-C_2 \sim C_{12}$ 链烯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基 $-C_2 \sim C_{12}$ 链烯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基 $-C_2 \sim C_{12}$ 链烯基、1-萘基 $-C_2 \sim C_{12}$ 链烯基、2-萘基 $-C_2 \sim C_{12}$ 链烯基等, 优选 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基 $-C_2 \sim C_{12}$ 链烯基、 $C_2 \sim C_{12}$ 烷基苯基 $-C_1 \sim C_{12}$ 链烯基。

[0119] 作为芳基炔基, 其碳数通常为 7 ~ 60 左右, 优选碳数为 7 ~ 48。具体地, 可列举出苯基 $-C_2 \sim C_{12}$ 炔基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基 $-C_2 \sim C_{12}$ 炔基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基 $-C_2 \sim C_{12}$ 炔基、1-萘基 $-C_2 \sim C_{12}$ 炔基、2-萘基 $-C_2 \sim C_{12}$ 炔基等, 优选 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基 $-C_2 \sim C_{12}$ 炔基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基 $-C_2 \sim C_{12}$ 炔基。

[0120] 取代氨基是指被选自烷基、芳基、芳基烷基或者 1 价杂环基中的 1 或 2 个基团取代的氨基, 该烷基、芳基、芳基烷基或者 1 价杂环基也可以具有取代基。其碳数, 不包括该取代基的碳数时, 通常为 1 ~ 60 左右, 优选碳数为 2 ~ 48。

[0121] 具体地, 可列举出甲基氨基、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、吡咯烷基、哌啶基、二(三氟甲基)氨基苯基氨基、二苯基氨基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基氨基、二($C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基)氨基、二($C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基)氨基、1-萘基氨基、2-萘基氨基、五氟苯基氨基、吡啶基氨基、哒嗪基氨基、嘧啶基氨基、吡嗪基氨基、三嗪基氨基苯基 $-C_1 \sim C_{12}$ 烷基氨基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基 $-C_1 \sim C_{12}$ 烷基氨基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基 $-C_1 \sim C_{12}$ 烷基氨基、二($C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基 $-C_1 \sim C_{12}$ 烷基)氨基、二($C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基 $-C_1 \sim C_{12}$ 烷基)氨基、1-萘基 $-C_1 \sim C_{12}$ 烷基氨基、2-萘基 $-C_1 \sim C_{12}$ 烷基氨基等。

[0122] 取代甲硅烷基是指被选自烷基、芳基、芳基烷基或者 1 价杂环基中的 1、2 或 3 个基团取代的甲硅烷基, 其碳数通常为 1 ~ 60 左右, 优选碳数为 3 ~ 48。应予说明, 该烷基、芳基、芳基烷基或者 1 价杂环基也可以具有取代基。

[0123] 具体地, 可列举出三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、二甲基-异丙基甲硅烷基、二乙基-异丙基甲硅烷基、叔丁基甲硅烷基二甲基甲硅烷基、戊基二甲基甲硅烷基、己基二甲基甲硅烷基、庚基二甲基甲硅烷基、辛基二甲基甲硅烷基、2-乙基己基-二甲基甲硅烷基、壬基二甲基甲硅烷基、癸基二甲基甲硅烷基、3,7-二甲基辛基-二甲基甲硅烷基、月桂基二甲基甲硅烷基、苯基 $-C_1 \sim C_{12}$ 烷基甲硅烷基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基 $-C_1 \sim C_{12}$ 烷基甲硅烷基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基 $-C_1 \sim C_{12}$ 烷基甲硅烷基、1-萘基 $-C_1 \sim C_{12}$ 烷基甲硅烷基、2-萘基 $-C_1 \sim C_{12}$ 烷基甲硅烷基、苯基 $-C_1 \sim C_{12}$ 烷基二甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、三(对二甲苯基)甲硅烷基、三苄基甲硅烷基、二苯基甲基甲硅烷基、叔丁基二苯基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基等。

[0124] 作为卤素原子, 可列举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

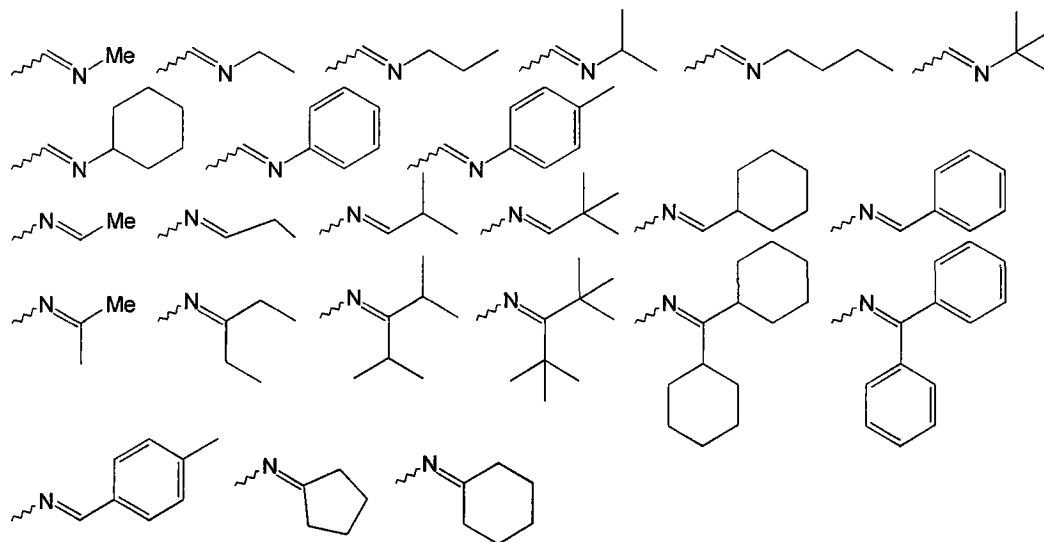
[0125] 作为酰基, 其碳数通常为 2 ~ 20 左右, 优选碳数为 2 ~ 18。具体地, 可列举出乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、新戊酰基、苯甲酰基、三氟乙酰基、五氟苯甲酰基等。

[0126] 作为酰氧基, 其碳数通常为 2 ~ 20 左右, 优选碳数为 2 ~ 18。具体地, 可列举出乙

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、五氟苯甲酰氧基等。

[0127] 作为亚胺残基,可列举出从亚胺化合物(是指在分子内具有 $-N=C-$ 的有机化合物。作为其例子,可列举出醛亚胺、酮亚胺以及它们的N上的氢原子被烷基等取代而生成的化合物)中除去1个氢原子而形成的残基,通常碳数为2~20左右,优选碳数为2~18。具体地,可列举出由以下结构式所示的基团等。

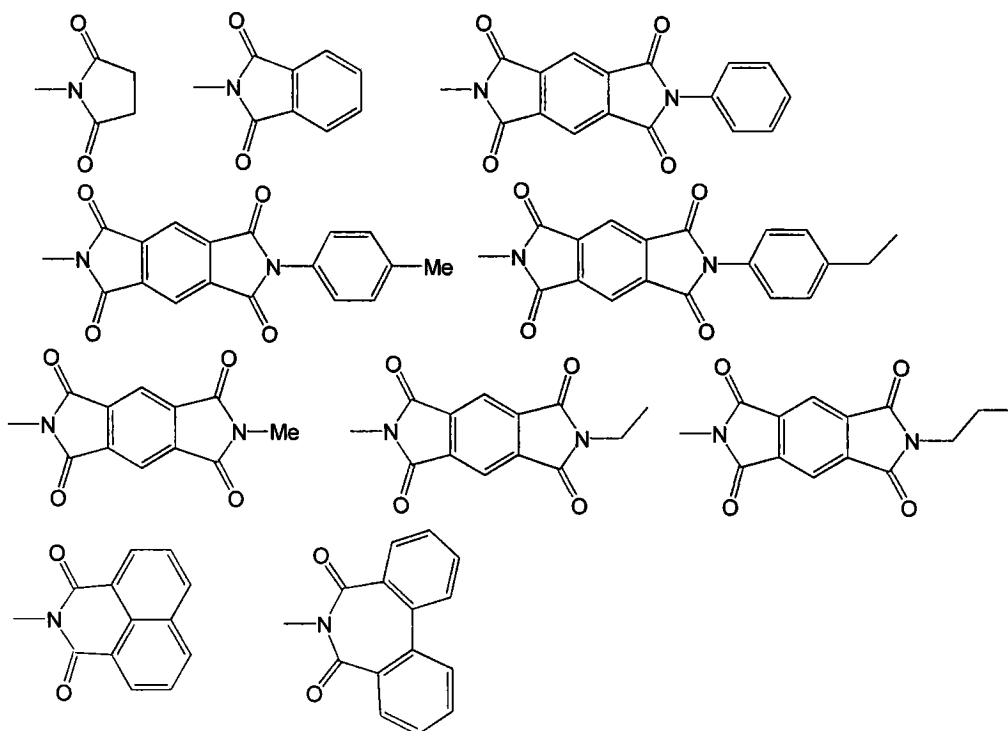
[0128]



[0129] 作为酰胺基,其碳数通常为2~20左右,优选碳数为2~18。具体地,可列举出甲酰胺基、乙酰胺基、丙酰胺基、丁酰胺基、苯甲酰胺基、三氟乙酰胺基、五氟苯甲酰胺基、二甲酰胺基、二乙酰胺基、二丙酰胺基、二丁酰胺基、二苯甲酰胺基、二(三氟乙酰胺基)、二(五氟苯甲酰胺基)、等。

[0130] 作为酰亚胺基,可列举出从酰亚胺中除去与其氮原子相键合的氢原子而获得的残基,通常碳数为2~60左右,优选碳数为2~48。具体地可列举出以下所示的基团。

[0131]



[0132] 1价杂环基是指从杂环化合物中除去1个氢原子而残留的原子团,其碳数通常为4~60左右,优选为4~20。应予说明,杂环基的碳数中不包含取代基的碳数。此处,杂环化合物是指在具有环式结构的有机化合物中,构成环的元素不仅含有碳原子,而且在环内还含有氧、硫、氮、磷、硼等的杂原子的化合物。具体地,可列举出噻吩基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基噻吩基、吡咯基、呋喃基、吡啶基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基吡啶基、哌啶基、喹啉基、异喹啉基等,优选噻吩基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基噻吩基、吡啶基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基吡啶基。

[0133] 作为取代羧基,通常其碳数为2~60左右,优选碳数为2~48。取代羧基是指被烷基、芳基、芳基烷基或者1价杂环基取代的羧基,可列举出甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、异丙氧基羰基、丁氧基羰基、异丁氧基羰基、叔丁氧基羰基、戊氧基羰基、己氧基羰基、环己氧基羰基、庚氧基羰基、辛氧基羰基、2-乙基己氧基羰基、壬氧基羰基、癸氧基羰基、3,7-二甲基辛氧基羰基、十二烷氧基羰基、三氟甲氧基羰基、五氟乙氧基羰基、全氟丁氧基羰基、全氟己氧基羰基、全氟辛氧基羰基、苯氧基羰基、萘氧基羰基、吡啶氧基羰基等。应予说明,该烷基、芳基、芳基烷基或者1价杂环基也可以具有取代基。取代羧基的碳数中不包含该取代基的碳数。

[0134] 上述中,对于含有烷基链的基团,它们可以是直链、支链或者环状中的任一种或者它们的组合,在不为直链的场合,可列举出例如,异戊基、2-乙基己基、3,7-二甲基辛基、环己基、4- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基环己基等。另外,2个烷基链的前端也可以连接起来形成环。进而,烷基链的一部分甲基或亚甲基也可以被含有杂原子的基团或被一个以上的氟取代的甲基或亚甲基所取代,作为这些杂原子,可列举出氧原子、硫原子、氮原子等。

[0135] 进而,取代基的例子中,当在其一部分中含有芳基或杂环基的场合,它们也可以进一步含有1个以上的取代基。

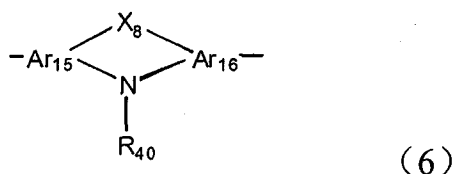
[0136] 为了提高在有机溶剂中的溶解性, Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 优选具有取代基,优选含有1个以上的环状或者具有长链的烷基、烷氧基,可列举出环戊基、环己基、戊基、异戊基、己基、辛基、2-乙基己基、癸基、3,7-二甲基辛基、戊氧基、异戊氧基、己氧基、辛氧基、2-乙基己氧

基、癸氧基、3,7-二甲基辛氧基。

[0137] 另外,2个取代基也可以连接起来形成环。进而,烷基链的一部分碳原子也可以被含有杂原子的基团所取代,作为这些杂原子,可列举出氧原子、硫原子、氮原子等。

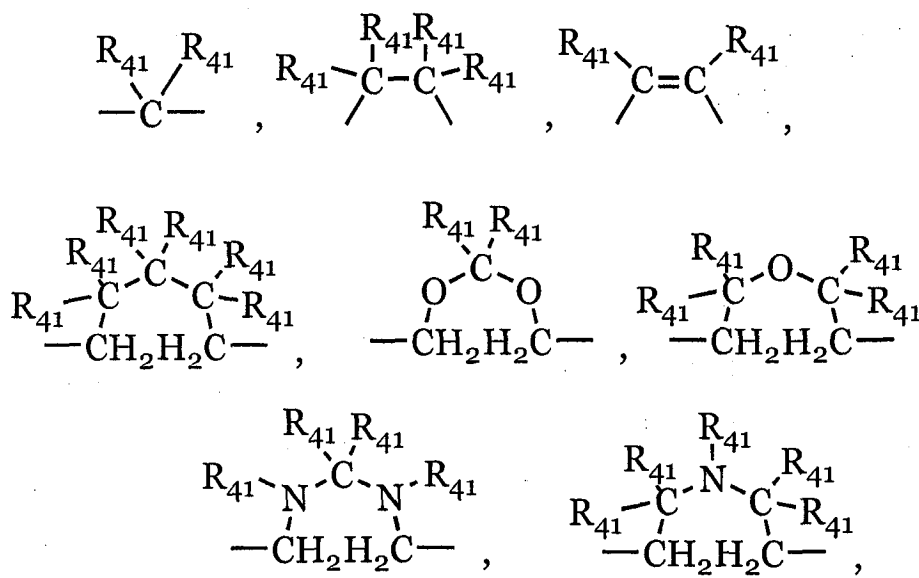
[0138] 作为由上述式(3)表示的重复单元,可列举出由下述式(7)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)或者(14)表示的重复单元。

[0139]



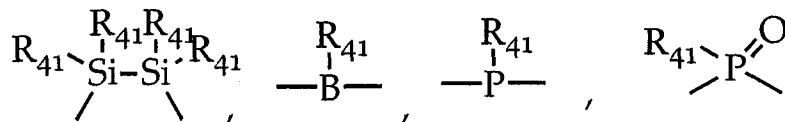
[0140] [式中, Ar₁₅ 和 Ar₁₆ 各自独立地表示 3 价芳香族烃基或者 3 价杂环基, R₄₀ 表示烷基、烷氧基、烷硫基、烷基甲硅烷基、烷基氨基、可以具有取代基的芳基或者 1 价杂环基, X₈ 表示单键或者下述基团中的任一种。

[0141]



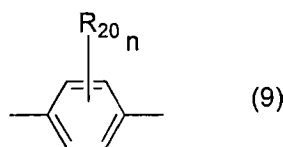
[0142] -O-, -S-, $\begin{array}{c} \text{R}_{41} \\ | \\ \text{---N---} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{R}_{41} \quad \text{R}_{41} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---Si---} \end{array}$,

[0143]



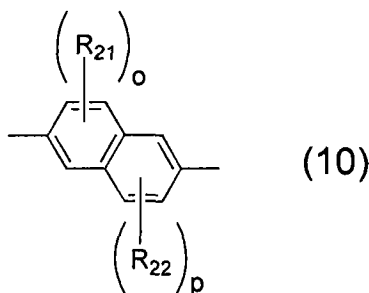
[0144] (式中, R₄₁ 各自独立地表示氢原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基链烯基、芳基炔基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、卤素原子、酰基、酰氧基、亚氨基、酰胺基、亚氨(imido)基、1价杂环基、羧基、取代羧基或者氰基。在 R₄₁ 存在多个的场合,它们可以相同,也可以不同))

[0145]



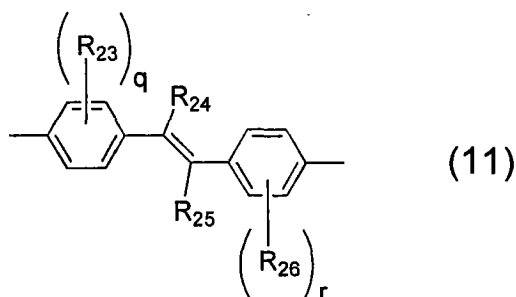
[0146] (式中, R_{20} 表示烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基链烯基、芳基炔基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、卤素原子、酰基、酰氧基、亚胺残基、酰胺基、酰亚胺基、1 价杂环基、羧基、取代羧基或者氰基。n 表示 0 ~ 4 的整数。当 R_{20} 存在多个的场合, 它们可以相同, 也可以不同。)

[0147]



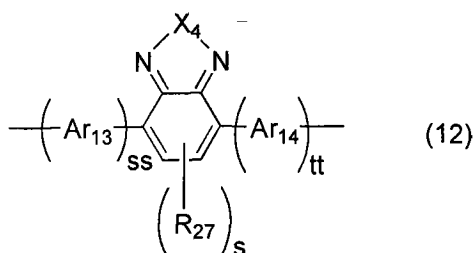
[0148] (式中, R_{21} 和 R_{22} 各自独立地表示烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基链烯基、芳基炔基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、卤素原子、酰基、酰氧基、亚胺残基、酰胺基、酰亚胺基、1 价杂环基、羧基、取代羧基或者氰基。o 和 p 各自独立地表示 0 ~ 3 的整数。当 R_{21} 和 R_{22} 分别存在多个的场合, 它们可以相同, 也可以不同。)

[0149]



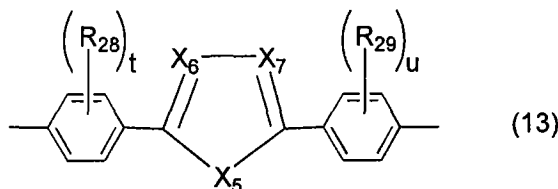
[0150] 式中, R_{23} 和 R_{26} 各自独立地表示烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基链烯基、芳基炔基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、卤素原子、酰基、酰氧基、亚胺残基、酰胺基、酰亚胺基、1 价杂环基、羧基、取代羧基或者氰基。q 和 r 各自独立地表示 0 ~ 4 的整数。 R_{24} 和 R_{25} 各自独立地表示氢原子、烷基、芳基、1 价杂环基、羧基、取代羧基或者氰基。当 R_{23} 和 R_{26} 分别存在多个的场合, 它们可以相同, 也可以不同。)

[0151]



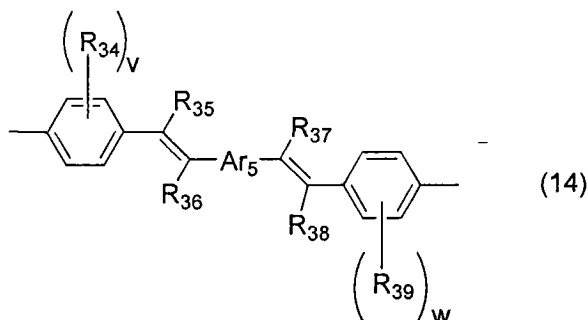
[0152] (式中, R_{27} 表示烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基链烯基、芳基炔基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、卤素原子、酰基、酰氧基、亚胺残基、酰胺基、酰亚胺基、1 价杂环基、羧基、取代羧基或者氰基。s 表示 0 ~ 2 的整数。Ar₁₃ 和 Ar₁₄ 各自独立地表示亚芳基、2 价杂环基或者具有金属配位化合物结构的 2 价基团。ss 和 tt 各自独立地表示 0 或者 1。X₄ 表示 O、S、SO、SO₂、Se 或者 Te。当 R_{27} 存在多个的场合, 它们可以相同, 也可以不同。)

[0153]



[0154] (式中, R_{28} 和 R_{29} 各自独立地表示烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基链烯基、芳基炔基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、卤素原子、酰基、酰氧基、亚胺残基、酰胺基、酰亚胺基、1 价杂环基、羧基、取代羧基或者氰基。t 和 u 各自独立地表示 0 ~ 4 的整数。X₅ 表示 O、S、SO₂、Se、Te、N-R₃₀、或者 SiR₃₁R₃₂。X₆ 和 X₇ 各自独立地表示 N 或者 C-R₃₃。R₃₀、R₃₁、R₃₂ 和 R₃₃ 各自独立地表示氢原子、烷基、芳基、芳基烷基或者 1 价杂环基。当 R_{28} 、 R_{29} 和 R₃₃ 各自存在多个的场合, 它们可以相同, 也可以不同。)

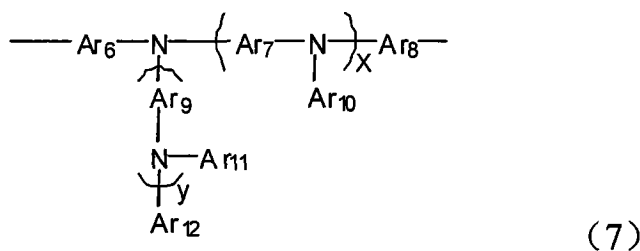
[0155]



[0156] (式中, R_{34} 和 R_{39} 各自独立地表示烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基链烯基、芳基炔基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、卤素原子、酰基、酰氧基、亚胺残基、酰胺基、酰亚胺基、1 价杂环基、羧基、取代羧基或者氰基。v 和 w 各自独立地表示 0 ~ 4 的整数。R₃₅、R₃₆、R₃₇ 和 R₃₈ 各自独立地表示氢原子、烷基、芳基、1 价杂环基、羧基、取代羧基或者氰基。Ar₅ 表示亚芳基、2 价杂环基或者具有金属配位化合物结构的 2 价基团。当 R_{34} 和 R_{39} 分别存在多个的场合, 它们可以相同, 也可以不同。)

[0157] 另外, 作为由上述式 (4) 表示的重复单元, 可列举出由下述式 (7) 表示的重复单元。

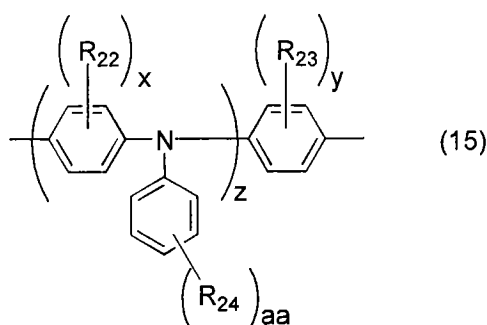
[0158]



[0159] (式中, Ar_6 、 Ar_7 、 Ar_8 和 Ar_9 各自独立地表示亚芳基或者 2 价杂环基。 Ar_{10} 、 Ar_{11} 和 Ar_{12} 各自独立地表示芳基、或者 1 价杂环基。 Ar_6 、 Ar_7 、 Ar_8 、 Ar_9 、和 Ar_{10} 也可以具有取代基。 x 和 y 各自独立地表示 0 或者 1, 为 $0 \leq x+y \leq 1$ 。)

[0160] 在本发明中, 在由上述式 (7) 表示的结构中, 优选由下述式 (15) 表示的结构。

[0161]



[0162] (式中, R_{22} 、 R_{23} 和 R_{24} 各自独立地表示烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基链烯基、芳基炔基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、卤素原子、酰基、酰氧基、亚胺残基、酰胺基、酰亚胺基、1 价杂环基、羧基、取代羧基或者氰基。 x 和 y 各自独立地表示 0 ~ 4 的整数。 z 表示 1 ~ 2 的整数。 aa 表示 0 ~ 5 的整数。)

[0163] 作为上述式 (15) 中的 R_{24} , 优选烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、芳基烷基、芳基烷氧基、取代氨基。作为取代氨基, 优选二芳基氨基, 更优选为二苯基氨基。

[0164] 在上述中, 优选的组合根据与高分子组合而形成的树枝状聚合物的不同而异, 优选上述式 (1-6) 与上述式 (7)、(8) 或者 (9) 的组合, 更优选式 (1-6) 与式 (8)、(9) 的组合。

[0165] 在上述式 (1-6) 表示的结构中, Y 更优选为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或者 $-\text{C}(\text{R}_1)(\text{R}_2)$ 。 (R_1 、 R_2 表示与上述相同的含义)

[0166] 另外, 本发明中使用的共轭系高分子的末端基团, 如果有聚合活性基团直接残留下来, 则在制成元件时的发光特性或寿命有可能降低, 因此也可以用稳定的基团将其保护起来。优选具有与主链的共轭结构连续的共轭键的末端基团, 例如, 可列举出通过碳-碳键与芳基或者杂环基键合而成的结构。具体地, 可列举出特开平 9-45478 号公报的化 10 中记载的取代基等。

[0167] 另外, 本发明中使用的共轭系高分子, 可以是无规、嵌段或者接枝的共聚物, 也可以是具有它们的中间结构的高分子, 例如带有嵌段性的无规共聚物。从获得量子收率高的高分子的观点考虑, 与完全无规的共聚物相比, 优选带有嵌段性的无规共聚物或嵌段或接枝的共聚物。也包括主链上具有支链、且具有 3 个以上末端部的场合或树枝状的聚合物。

[0168] 本发明中使用的共轭系高分子, 其按聚苯乙烯换算的数均分子量优选为 $10^3 \sim 10^8$ 。更优选为 $10^4 \sim 10^7$ 。

[0169] 本发明的高分子材料中使用的共轭系高分子的制造方法,具体地可以通过将作为单体的具有多个反应性取代基的化合物根据需要溶解于有机溶剂中,使用例如碱或适当的催化剂,在有机溶剂的熔点以上至沸点以下的温度来进行。可以采用例如,“Organic Reactions”,第14卷,270-490页,John Wiley&Sons,Inc.,1965年;“Organic Syntheses”,合订本第6卷(Collective Volume VI),407-411页,John Wiley&Sons, Inc.,1988年;Chem. Rev.,第95卷,2457页(1995年);J. Organomet. Chem.,第576卷,147页(1999年);Makromol. Chem., Macromol. Symp.,第12卷,229页(1987年)等中记载的公知方法。

[0170] 在本发明的高分子材料中使用的共轭系高分子的制造方法中,作为缩聚的方法,可以通过采用已知的缩合反应来制造。在缩聚反应中,在生成双键的场合,可列举出例如特开平5-202355号公报中记载的方法。即,可列举出,通过使具有甲酰基的化合物与具有磷甲基的化合物、或者具有甲酰基和磷甲基的化合物进行 Wittig 反应来实现聚合;通过使具有乙烯基的化合物与具有卤素原子的化合物进行 Heck 反应来实现聚合;通过使具有2个或者2个以上单卤代甲基的化合物进行脱卤化氢法来实现缩聚;通过使具有2个或者2个以上铈甲基的化合物进行铈盐分解来实现缩聚;通过使具有甲酰基的化合物与具有氰基的化合物进行 Knoevenagel 反应来实现聚合等的方法;通过使具有2个或者2个以上甲酰基的化合物进行 McMurry 反应来实现聚合等的方法。

[0171] 当要通过缩聚来使本发明的高分子在主链上生成三键的场合,可以利用例如 Heck 反应。

[0172] 另外,在不生成双键或三键的场合,可列举出例如由该单体通过 Suzuki 偶合反应进行聚合的方法、通过 Grignard 反应进行聚合的方法、利用 Ni(0) 配位化合物进行聚合的方法、利用 FeCl₃ 等氧化剂进行聚合的方法、电化学氧化聚合的方法、或者通过使具有适当离去基团的中间体高分子分解的方法等。

[0173] 其中,利用 Wittig 反应的聚合、利用 Heck 反应的聚合、利用 Knoevenagel 反应的聚合、以及利用 Suzuki 偶合反应进行聚合的方法、利用 Grignard 反应进行聚合的方法、利用镍零价配位化合物进行聚合的方法,由于能够容易地控制结构,因此是优选的。

[0174] 在本发明中使用的高分子的原料单体所具有的反应性取代基为卤素原子、烷基磺酸酯基、芳基磺酸酯基或者芳基烷基磺酸酯基的场合,优选在镍零价配位化合物的存在下进行缩聚的制造方法。

[0175] 作为原料化合物,可列举出二卤代化合物、二(烷基磺酸酯)化合物、二(芳基磺酸酯)化合物、二(芳基烷基磺酸酯)化合物或者卤素-烷基磺酸酯化合物、卤素-芳基磺酸酯化合物、卤素-芳基烷基磺酸酯化合物、烷基磺酸酯-芳基磺酸酯化合物、烷基磺酸酯-芳基烷基磺酸酯化合物、芳基磺酸酯-芳基烷基磺酸酯化合物。

[0176] 另外,在本发明中使用的高分子的原料单体所具有的反应性取代基为卤素原子、烷基磺酸酯基、芳基磺酸酯基、芳基烷基磺酸酯基、硼酸基、或者硼酸酯基的场合,卤素原子、烷基磺酸酯基、芳基磺酸酯基和芳基烷基磺酸酯基的摩尔数合计与硼酸基和硼酸酯基的摩尔数合计之比实际上为1(通常在0.7~1.2的范围内),优选使用镍催化剂或者钯催化剂进行缩聚的制造方法。

[0177] 作为具体的原料化合物的组合,可列举出二卤素化合物、二(烷基磺酸酯)化合物、二(芳基磺酸酯)化合物或者二(芳基烷基磺酸酯)化合物与二硼酸化合物或者二硼

酸酯化合物的组合。

[0178] 另外,可列举出卤素-硼酸化合物、卤素-硼酸酯化合物、烷基磺酸酯-硼酸化合物、烷基磺酸酯-硼酸酯化合物、芳基磺酸酯-硼酸化合物、芳基磺酸酯-硼酸酯化合物、芳基烷基磺酸酯-硼酸化合物、芳基烷基磺酸酯-硼酸酯化合物。

[0179] 作为有机溶剂,根据所使用的化合物和反应的不同而异,一般来说,为了抑制副反应,优选对所使用的溶剂进行充分的脱氧处理,然后在惰性气氛下使其进行反应。另外,优选同样地进行脱水处理。但是,不只限定于 Suzuki 偶合反应等的在与水的 2 相体系中进行反应的场合。

[0180] 为了使其进行反应,要添加适宜的碱或适当的催化剂。它们也可以根据所采用的反应进行选择。作为该碱或者催化剂,优选能够充分溶解于反应中所用溶剂的碱或者催化剂。作为将碱或者催化剂混合的方法,可列举出将反应液在氩或氮等的惰性气氛下一边搅拌一边缓慢向其中添加碱或者催化剂的溶液,或是相反地向碱或者催化剂的溶液中缓慢添加反应液的方法。

[0181] 在将本发明中使用的高分子用于高分子 LED 等的场合,由于其纯度对发光特性等的元件性能有影响,因此,优选在聚合前采用蒸馏、升华精制、重结晶等方法对单体进行精制后再进行聚合。另外,在聚合后,优选进行再沉淀精制、利用色谱进行分离等的纯化处理。

[0182] 以下说明本发明的高分子材料中使用的树枝状聚合物 (B)。

[0183] 树枝状聚合物是指树状的超支链聚合物,例如在文献(高分子第 47 卷 11 月号 812 页、1998 年)和 W002/066575 中有过介绍,以各种各样的功能作为目的进行设计和合成。作为树枝状聚合物的例子,可列举出由下式表示的聚合物。

[0184] $\text{CORE}-[\text{D}^1]_{z_1}[\text{D}^2]_{z_2}$

[0185] (式中, CORE 表示 (z_1+z_2) 价的原子或者原子团; z_1 和 z_2 表示 1 以上的整数。 D^1 和 D^2 各自独立地表示具有树枝结构的树突 (dendron); 当 D^1 和 D^2 存在多个的场合,它们可以相同,也可以不同; D^1 和 D^2 中的至少 1 种是含有芳香环的共轭体系,该芳香环也可以含有杂原子。)

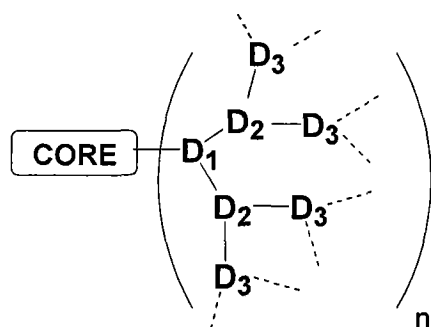
[0186] CORE 表示 (z_1+z_2) 价的原子或者原子团,作为其例子,可列举出例如在 IEEE 2002, p195 (Conference Procees)、W002/066575、W002/066575 中记载的那些例子。

[0187] 另外,上述树枝结构是指例如在《高分子》52 卷、8 月号、p578 (2003 年)、M&BE、vol. 14、No3、p169 (2003) 中所示的物质,这些物质均具有支链结构。

[0188] 作为可以含有杂原子的芳香环的例子,可列举出苯环、吡啶环、嘧啶环、萘环、或者由上述通式 (1) 所示那样的环。

[0189] 进而,将树枝状聚合物模式地表示如下。

[0190]



[0191] 上图中, CORE 表示发光性的结构单元,具有例如金属配位化合物结构。D₁、D₂、D₃ 表示树突,为支链单元。上图中,虽然只记载到 D₃,但 D₃ 以后也可以将支链单元作为重复单元。另外,支链单元可以是相同的,也可以是不同的结构。n 为 1 以上的整数,在 n 为 2 以上的场合,属于各个分支的支链单元,可以相同,也可以不同。支链单元具有例如 3 价的芳香环、稠环、杂环等的结构。另外,在支链结束的末端,也可以具有表面基团。表面基团为氢以外的原子、烷基、烷氧基等。

[0192] 从提高溶解性的方面考虑,树枝状聚合物的至少 1 个表面基团优选为氢原子以外的原子或基团。

[0193] 树枝状聚合物中,作为发光性树枝状聚合物,是由一种在中心(上图的 CORE)具有发光性的结构单元的树枝状多支链结构构成的聚合物。作为发光性的结构单元,可列举出那些含有选自 1,2-二苯乙烯、芳香族稠环、杂环、具有杂环的稠环或者金属配位化合物的结构中至少任一种结构的结构单元。

[0194] 树枝状聚合物中,优选发光性树枝状聚合物,更优选那些显示三重激发态发光的树枝状聚合物。

[0195] 此处,作为显示三重激发态发光的树枝状聚合物,还包括例如,可观测到磷光发光或者可同时观测到该磷光发光及荧光发光的化合物。

[0196] 作为具体的树枝状聚合物的例子,在例如 W002/066552 中已有公开。另外,作为树枝状聚合物的发光部的例子,可列举出例如在 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 等中公开的金属配位化合物结构。

[0197] 作为树枝状聚合物,优选那些在其部分结构中具有金属配位化合物结构的聚合物。

[0198] 作为树枝状聚合物芯核的中心金属,通常为原子序号 50 以上的原子,是一类在其配位化合物中具有旋转轨道相互作用,能够引起单重态与三重态之间的能态间交叉的金属,作为其例子,可列举出铯、铷、钫、铊、铟、铂、金、以及镧系元素类的铕、铽、铈、镨、钐、镱、钆等,优选铯、铷、铂、金、铕、铽。

[0199] 作为树枝状聚合物的芯核部的配体,可列举出例如,8-羟基喹啉及其衍生物、苯并羟基喹啉及其衍生物、2-苯基-吡啶及其衍生物、2-苯基-苯并噻唑及其衍生物、2-苯基-苯并噁唑及其衍生物、卟啉及其衍生物等。

[0200] 本发明材料中的树枝状聚合物 (B) 的量,根据所组合的共轭系高分子 (A) 的种类、

以及所希望的最佳特性的不同而异,没有特殊限定,当高分子(A)的量为100重量份时,通常为0.01~80重量份,优选为0.1~60重量份。

[0201] 另外,本发明的高分子材料也可以是一种共轭系高分子(A)在分子内将树枝状聚合物(B)作为部分结构含有的高分子。(上述(ii)的形态)

[0202] 作为其例子,可列举出含有由通式(1)表示的重复单元,其按聚苯乙烯换算的数均分子量为 $10^3 \sim 10^8$,在其侧链、主链、和/或末端上具有树枝状聚合物(B)的高分子。在主链上具有树枝状聚合物(B)的高分子的场合,除了在线形聚合物的主链上插入树枝状聚合物(B)而形成的高分子以外,还包括由树枝状聚合物(B)3个以上的聚合物链键合而形成的高分子。

[0203] 在共轭系高分子(A)的侧链上具有能够显示三重激发态发光的树枝状聚合物(B)的结构的高分子,其结构由例如下式所示。

[0204] $\text{---Ar}^{18}\text{---}$

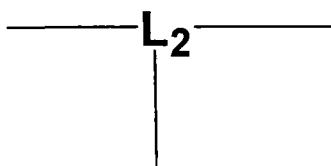
[0205] (式中, Ar^{18} 表示二价芳香族基团、或者具有选自氧原子、硅原子、锗原子、锡原子、磷原子、硼原子、硫原子、硒原子和碲原子中一个以上原子的二价杂环基,该 Ar^{18} 具有1个以上4个以下由 -L-X 表示的基团; X表示含有能够显示三重激发态发光的树枝状聚合物的一价基团; L表示单键、 -O- 、 -S- 、 -CO- 、 $\text{-CO}_2\text{-}$ 、 -SO- 、 $\text{-SO}_2\text{-}$ 、 $\text{-SiR}^{68}\text{R}^{69}\text{-}$ 、 $\text{NR}^{70}\text{-}$ 、 $\text{-BR}^{71}\text{-}$ 、 $\text{-PR}^{72}\text{-}$ 、 $\text{-P(=O)(R}^{73}\text{)-}$ 、可以被取代的亚烷基、可以被取代的亚链烯基、可以被取代的亚炔基、可以被取代的亚芳基、或者可以被取代的2价杂环基,当该亚烷基、该亚链烯基、该亚炔基中含有 $\text{-CH}_2\text{-}$ 基的场合,该亚烷基中所含有的 $\text{-CH}_2\text{-}$ 基的一个以上、该亚链烯基中所含有的 $\text{-CH}_2\text{-}$ 基的一个以上、该亚炔基中所含有的 $\text{-CH}_2\text{-}$ 基的一个以上也可以分别被选自 -O- 、 -S- 、 -CO- 、 $\text{-CO}_2\text{-}$ 、 -SO- 、 $\text{-SO}_2\text{-}$ 、 $\text{-SiR}^{74}\text{R}^{75}\text{-}$ 、 $\text{NR}^{76}\text{-}$ 、 $\text{-BR}^{77}\text{-}$ 、 $\text{-PR}^{78}\text{-}$ 、 $\text{-P(=O)(R}^{79}\text{)-}$ 中的基团取代。 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 、 R^{75} 、 R^{76} 、 R^{77} 、 R^{78} 、 R^{79} 各自独立地表示氢原子、烷基、芳基、1价杂环基和氰基。 Ar^{18} 除了具有由 -L-X 表示的基团以外,还可以具有选自烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基链烯基、芳基炔基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、卤素原子、酰基、酰氧基、亚胺残基、酰胺基、酰亚胺基、1价杂环基、羧基、取代羧基和氰基中的取代基。在 Ar^{18} 具有多个取代基的场合,它们可以相同,也可以各自不同。)

[0206] 此处,作为2价芳香族基的例子,可列举出亚苯基、亚吡啶基、亚噻吩基、亚萘基、或者由上述通式(1)表示的环。

[0207] 在共轭系高分子(A)的主链上具有能够显示三重激发态发光的树枝状聚合物(B)的结构的高分子,其结构由例如下式表示。

[0208] $\text{---L}_1\text{---}$

[0209]



[0210] (式中, L_1 、 L_2 表示能够显示三重激发态发光的树枝状聚合物结构,式中的2价或者3价的结合基,具有树枝状聚合物结构的末端树突和/或芯核部的配体,与形成高分子主链的重复单元相键合。)

[0211] 在共轭系高分子 (A) 的末端上具有能够显示三重激发态发光的树枝状聚合物 (B) 的结构的高分子,其结构由例如下式表示。

[0212] ---X---L_3

[0213] (式中, L_3 表示含有能够显示三重激发态发光的树枝状聚合物的一价基团;1 价结合基具有树枝状聚合物结构的末端树突和 / 或芯核部的配体,与 X 相键合。X 表示单键、可以被取代的亚链烯基、可以被取代的亚炔基、可以被取代的亚芳基、或者可以被取代的 2 价杂环基。)

[0214] 在侧链、主链、末端上具有树枝状聚合物结构的高分子,可以通过例如,将具有树枝状聚合物结构的单体用作原料之一,采用上述方法来制备。

[0215] 本发明还涉及一种含有上述高分子材料的发光材料。

[0216] 在该场合,树枝状聚合物优选为发光性树枝状聚合物。

[0217] 下面说明本发明的元件。

[0218] 本发明的元件其特征在于,在由阳极和阴极构成的电极之间,具有含有本发明的高分子材料的层。

[0219] 作为本发明的元件,可列举出高分子发光元件、光电元件等。

[0220] 在本发明的元件为高分子发光元件的场合,含有本发明的高分子材料的层优选为发光层。

[0221] 另外,作为本发明的高分子 LED,可列举出那些在阴极与发光层之间设置有电子输送层的高分子 LED;在阳极与发光层之间设置有空穴输送层的高分子 LED;在阴极与发光层之间设置有电子输送层、且在阳极与发光层之间设置有空穴输送层的高分子 LED 等。

[0222] 另外还可列举出,在上述至少一方的电极与发光层之间,与该电极相邻地设置有含有导电性高分子的层的高分子 LED;在至少一方的电极与发光层之间,与该电极相邻地设置有平均膜厚在 2nm 以下的缓冲层的高分子 LED。

[0223] 具体地,可列举出以下的 a) ~ d) 的结构。

[0224] a) 阳极 / 发光层 / 阴极

[0225] b) 阳极 / 空穴输送层 / 发光层 / 阴极

[0226] c) 阳极 / 发光层 / 电子输送层 / 阴极

[0227] d) 阳极 / 空穴输送层 / 发光层 / 电子输送层 / 阴极

[0228] (此处,“/”表示各层相邻地进行层叠。以下相同。)

[0229] 此处,发光层是指具有发光功能的层,空穴输送层是指具有输送空穴的功能的层,电子输送层是指具有输送电子的功能的层。应予说明,将电子输送层和空穴输送层统称为电荷输送层。

[0230] 发光层、空穴输送层、电子输送层也可以各自独立地使用 2 层以上。

[0231] 另外,在与电极相邻地设置的电荷输送层中,一般把具有改善来自电极的电荷注入效率的功能、降低元件的驱动电压的效果的层特定地称为电荷注入层(空穴注入层、电子注入层)。

[0232] 另外,为了提高与电极的密合性或改善来自电极的电荷注入,也可以与电极相邻地设置上述的电荷注入层或者膜厚在 2nm 以下的绝缘层,另外,为了提高界面的密合性和防止混合等,也可以在电荷输送层或发光层的界面插入薄的缓冲层。

[0233] 进而,为了输送电子和封闭空穴,也可以在与发光层的界面处插入空穴阻挡层。

[0234] 关于进行层叠的层的顺序和数量、以及各层的厚度,可以在考虑发光效率和元件寿命的条件下适宜地使用。

[0235] 在本发明中,作为设置有电荷注入层(电子注入层、空穴注入层)的高分子LED,可列举出与阴极相邻地设置有电荷注入层的高分子LED、与阳极相邻地设置有电荷注入层的高分子LED。

[0236] 例如,具体地,可列举出以下的e)~p)的结构。

[0237] e) 阳极 / 电荷注入层 / 发光层 / 阴极

[0238] f) 阳极 / 发光层 / 电荷注入层 / 阴极

[0239] g) 阳极 / 电荷注入层 / 发光层 / 电荷注入层 / 阴极

[0240] h) 阳极 / 电荷注入层 / 空穴输送层 / 发光层 / 阴极

[0241] i) 阳极 / 空穴输送层 / 发光层 / 电荷注入层 / 阴极

[0242] j) 阳极 / 电荷注入层 / 空穴输送层 / 发光层 / 电荷注入层 / 阴极

[0243] k) 阳极 / 电荷注入层 / 发光层 / 电荷输送层 / 阴极

[0244] l) 阳极 / 发光层 / 电子输送层 / 电荷注入层 / 阴极

[0245] m) 阳极 / 电荷注入层 / 发光层 / 电子输送层 / 电荷注入层 / 阴极

[0246] n) 阳极 / 电荷注入层 / 空穴输送层 / 发光层 / 电荷输送层 / 阴极

[0247] o) 阳极 / 空穴输送层 / 发光层 / 电子输送层 / 电荷注入层 / 阴极

[0248] p) 阳极 / 电荷注入层 / 空穴输送层 / 发光层 / 电子输送层 / 电荷注入层 / 阴极

[0249] 作为电荷注入层的具体例,可列举出包含导电性高分子的层;设置在阳极与空穴输送层之间的层,其中含有的材料所具有的电离势相当于阳极材料与空穴输送层中所含有的空穴输送材料的中间值;设置在阴极与电子输送层之间的层,其中含有的材料所具有的电子亲合力相当于阴极材料与电子输送层中所含有的电子输送材料的中间值。

[0250] 在上述电荷注入层为含有导电性高分子的层的场合,该导电性高分子的电导率,优选为 10^{-5}S/cm 以上至 10^3S/cm 以下,为了减小发光像素之间的漏电流,更优选为 10^{-5}S/cm 以上至 10^2S/cm 以下,进一步优选为 10^{-5}S/cm 以上 10^1S/cm 以下。

[0251] 通常情况下,为了使该导电性高分子的电导率成为 10^{-5}S/cm 以上至 10^3S/cm 以下,可以向该导电性高分子中掺杂适量的离子。

[0252] 掺杂离子的种类,如果是空穴注入层,就掺杂阴离子;如果是电子注入层,就掺杂阳离子。作为阴离子的例子,可列举出聚苯乙烯磺酸离子、烷基苯磺酸离子、樟脑磺酸离子等;作为阳离子的例子,可列举出锂离子、钠离子、钾离子、四丁基铵离子等。

[0253] 作为电荷注入层的膜厚,为例如 $1\text{nm} \sim 100\text{nm}$,优选为 $2\text{nm} \sim 50\text{nm}$ 。

[0254] 用于电荷注入层的材料,只要根据与电极或相邻的层的材料的关系来适宜选择即可,可列举出聚苯胺及其衍生物、聚噻吩及其衍生物、聚吡咯及其衍生物、聚亚苯基亚乙烯基及其衍生物、聚亚噻吩基亚乙烯基及其衍生物、聚喹啉及其衍生物、聚喹啉及其衍生物、在主链或者侧链中含有芳香族胺结构的聚合物等的导电性高分子、金属酞菁(铜酞菁等)、碳等。

[0255] 膜厚 2nm 以下的绝缘层具有能使电荷注入变得容易的功能。作为上述绝缘层的材料,可列举出金属氟化物、金属氧化物、有机绝缘材料等。作为设置膜厚 2nm 以下的绝缘层

的高分子 LED,可列举出与阴极相邻地设置有膜厚 2nm 以下绝缘层的高分子 LED、与阳极相邻地设置有膜厚 2nm 以下绝缘层的高分子 LED。

[0256] 具体地,可列举出例如以下的 q) ~ ab) 的结构。

[0257] q) 阳极 / 膜厚 2nm 以下的绝缘层 / 发光层 / 阴极

[0258] r) 阳极 / 发光层 / 膜厚 2nm 以下的绝缘层 / 阴极

[0259] s) 阳极 / 膜厚 2nm 以下的绝缘层 / 发光层 / 膜厚 2nm 以下的绝缘层 / 阴极

[0260] t) 阳极 / 膜厚 2nm 以下的绝缘层 / 空穴输送层 / 发光层 / 阴极

[0261] u) 阳极 / 空穴输送层 / 发光层 / 膜厚 2nm 以下的绝缘层 / 阴极

[0262] v) 阳极 / 膜厚 2nm 以下的绝缘层 / 空穴输送层 / 发光层 / 膜厚 2nm 以下的绝缘层 / 阴极

[0263] w) 阳极 / 膜厚 2nm 以下的绝缘层 / 发光层 / 电子输送层 / 阴极

[0264] x) 阳极 / 发光层 / 电子输送层 / 膜厚 2nm 以下的绝缘层 / 阴极

[0265] y) 阳极 / 膜厚 2nm 以下的绝缘层 / 发光层 / 电子输送层 / 膜厚 2nm 以下的绝缘层 / 阴极

[0266] z) 阳极 / 膜厚 2nm 以下的绝缘层 / 空穴输送层 / 发光层 / 电子输送层 / 阴极

[0267] aa) 阳极 / 空穴输送层 / 发光层 / 电子输送层 / 膜厚 2nm 以下的绝缘层 / 阴极

[0268] ab) 阳极 / 膜厚 2nm 以下的绝缘层 / 空穴输送层 / 发光层 / 电子输送层 / 膜厚 2nm 以下的绝缘层 / 阴极

[0269] 空穴阻挡层是具有输送电子、且封闭由阳极输送的空穴的作用的层,该层设置在发光层的阴极侧的界面处并由一种电离势大于发光层的电离势的材料构成,所述材料例如为浴铜灵(2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲绕啉 Bathocuproine)、8-羟基喹啉或其衍生物的金属配位化合物等。

[0270] 作为空穴阻挡层的膜厚,例如为 1nm ~ 100nm,优选为 2nm ~ 50nm。

[0271] 具体地,可列举出例如以下的 ac) ~ an) 的结构。

[0272] ac) 阳极 / 电荷注入层 / 发光层 / 空穴阻挡层 / 阴极

[0273] ad) 阳极 / 发光层 / 空穴阻挡层 / 电荷注入层 / 阴极

[0274] ae) 阳极 / 电荷注入层 / 发光层 / 空穴阻挡层 / 电荷注入层 / 阴极

[0275] af) 阳极 / 电荷注入层 / 空穴输送层 / 发光层 / 空穴阻挡层 / 阴极

[0276] ag) 阳极 / 空穴输送层 / 发光层 / 空穴阻挡层 / 电荷注入层 / 阴极

[0277] ah) 阳极 / 电荷注入层 / 空穴输送层 / 发光层 / 空穴阻挡层 / 电荷注入层 / 阴极

[0278] ai) 阳极 / 电荷注入层 / 发光层 / 空穴阻挡层 / 电荷输送层 / 阴极

[0279] aj) 阳极 / 发光层 / 空穴阻挡层 / 电子输送层 / 电荷注入层 / 阴极

[0280] ak) 阳极 / 电荷注入层 / 发光层 / 空穴阻挡层 / 电子输送层 / 电荷注入层 / 阴极

[0281] al) 阳极 / 电荷注入层 / 空穴输送层 / 发光层 / 空穴阻挡层 / 电荷输送层 / 阴极

[0282] am) 阳极 / 空穴输送层 / 发光层 / 空穴阻挡层 / 电子输送层 / 电荷注入层 / 阴极

[0283] an) 阳极 / 电荷注入层 / 空穴输送层 / 发光层 / 空穴阻挡层 / 电子输送层 / 电荷注入层 / 阴极

[0284] 在制作高分子 LED 时,在通过使用本发明的高分子材料、由溶液成膜の場合,在涂布该溶液后,只要通过干燥来除去溶剂即可,而且,即使在将电荷输送材料、发光材料混合

的场合,也可以采用相同的方法,在制造上非常有利。作为由溶液成膜的方法,可以采用旋转涂布法、流延法、微型凹版涂布法、凹版涂布法、刮条涂布法、辊涂法、绕线式棒控涂布法、浸涂法、喷涂法、丝网印刷法、苯胺印刷法、胶版印刷法、喷墨打印法等涂布法。

[0285] 作为油墨组合物(例如,在印刷法等中作为溶液使用的),只要含有至少1种本发明的高分子材料即可。

[0286] 该油墨组合物,除了含有本发明的高分子材料以外,通常还含有溶剂,另外,也可以含有空穴输送材料、电子输送材料、发光材料、稳定剂、用于调节粘度和/或表面张力的添加剂、抗氧化剂等添加剂。

[0287] 本发明的高分子材料在该油墨组合物中所占的比例,相对于除去溶剂后该油墨组合物的总重量而言,通常为20wt%~100wt%,优选为40wt%~100wt%。

[0288] 另外,溶剂在油墨组合物中所占的比例,相对于该油墨组合物的总重量而言,通常为1wt%~99.9wt%,优选为60wt%~99.9wt%,更优选为90wt%~99.5wt%。

[0289] 该油墨组合物的粘度根据印刷法的不同而异,在采用喷墨印刷法等来使油墨组合物经过喷出装置的场合,为了防止喷出时堵塞或飞行弯曲,在25℃时的粘度优选为1~20mPa·s的范围。

[0290] 作为油墨组合物中使用的溶剂,优选是能够将本发明的高分子材料溶解或者均一分散的溶剂。作为该溶剂,可列举出氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、氯苯、邻二氯苯等的氯系溶剂;四氢呋喃、二噁烷等的醚系溶剂;甲苯、二甲苯等的芳香族烃系溶剂;环己烷、甲基环己烷、正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷等的脂肪族烃系溶剂;丙酮、丁酮、环己酮等的酮系溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙基溶纤剂乙酸酯等的酯系溶剂;乙二醇、乙二醇单丁基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单甲基醚、二甲氧基乙烷、丙二醇、二乙氧基甲烷、三甘醇单乙基醚、甘油、1,2-己二醇等的多元醇及其衍生物;甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、环己醇等的醇系溶剂;二甲亚砜等的亚砜系溶剂;N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺等的酰胺系溶剂。另外,这些有机溶剂可以单独使用,或者多种组合起来使用。上述溶剂中,优选含有1种以上的具有至少含有1个以上苯环的结构、且熔点在0℃以下、沸点在100℃以上的有机溶剂。

[0291] 作为溶剂的种类,从本发明的高分子材料在有机溶剂中的溶解性、成膜时的均匀性、粘度特性等的观点考虑,优选芳香族烃系溶剂、脂肪族烃系溶剂、酯系溶剂、酮系溶剂,其中优选甲苯、二甲苯、乙苯、二乙苯、三甲苯、正丙苯、异丙苯、正丁苯、异丁苯、仲丁苯、苯甲醚、乙氧基苯、1-甲基萘、环己烷、环己酮、环己基苯、联环己基、环己烯基环己酮、正庚基环己烷、正己基环己烷、2-丙基环己酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-辛酮、2-壬酮、2-癸酮、二环己酮,更优选含有二甲苯、苯甲醚、环己基苯、联环己基中的至少1种。

[0292] 油墨组合物的溶剂的种类,从成膜性的观点和元件特性等的观点考虑,优选为2种以上,更优选为2~3种,进一步优选为2种。

[0293] 在油墨组合物中含有2种溶剂的场合,可以允许其中的1种溶剂在25℃下为固态。从成膜性的观点考虑,优选其中的1种溶剂为沸点在180℃以上的溶剂,而另1种溶剂为沸点在180℃以下的溶剂,更优选其中的1种溶剂为沸点在200℃以上的溶剂,而另1种溶剂为沸点在180℃以下的溶剂。另外,从粘度的观点考虑,优选2种溶剂均能在60℃下溶解1wt%以上的本发明的高分子材料,优选在2种溶剂当中的1种溶剂能够在25℃下溶解

1wt%以上的本发明的聚合物材料。

[0294] 在油墨组合物中含有 3 种溶剂的场合,可以允许其中的 1 ~ 2 种溶剂在 25℃下为固态。从成膜性的观点考虑,优选 3 种溶剂中的至少 1 种溶剂为沸点在 180℃以上的溶剂,至少 1 种溶剂为沸点在 180℃以下的溶剂;更优选 3 种溶剂中的至少 1 种溶剂为沸点在 200℃以上至 300℃以下的溶剂,至少 1 种溶剂为沸点在 180℃以下的溶剂。另外,从粘度的观点考虑,优选在 3 种溶剂当中的 2 种溶剂中在 60℃下能溶解 1wt%以上的本发明的聚合物材料,优选在 3 种溶剂当中的 1 种溶剂中在 25℃下能溶解 1wt%以上的本发明的聚合物材料。

[0295] 在油墨组合物中含有 2 种以上溶剂的场合,从粘度和成膜性的观点考虑,沸点最高的溶剂优选为油墨组合物的溶剂总重量的 40 ~ 90wt%,更优选为 50 ~ 90wt%,进一步优选为 65 ~ 85wt%。

[0296] 作为本发明的油墨组合物,从粘度和成膜性的观点考虑,优选由苯甲醚和联环己基构成的组合物、由苯甲醚和环己基苯构成的组合物、由二甲苯和联环己基构成的组合物、由二甲苯和环己基苯构成的组合物。

[0297] 本发明的油墨组合物能够含有的添加剂中,作为空穴输送材料,可列举出聚乙烯基咪唑或其衍生物、聚硅烷或其衍生物、在侧链或主链中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、1,2-二苯乙烯衍生物、三苯基二胺衍生物、聚苯胺或其衍生物、聚噻吩或其衍生物、聚吡咯或其衍生物、聚(对亚苯基亚乙烯基)或其衍生物、或者聚(2,5-亚噻吩基亚乙烯基)或其衍生物。

[0298] 作为电子输送材料,可列举出噻二唑衍生物、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、四氰基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、联对苯醌衍生物、或者 8-羟基喹啉或其衍生物的金属配位化合物、聚喹啉或其衍生物、聚喹啉或其衍生物、聚茚或其衍生物。

[0299] 作为发光材料,可列举出蔡衍生物、蒽或其衍生物、茈或其衍生物、聚次甲基系、咕吨系、香豆素系、花青系等的色素类、8-羟基喹啉或其衍生物的金属配位化合物、芳香族胺、四苯基环戊二烯或其衍生物、或者四苯基丁二烯或其衍生物等。

[0300] 作为稳定剂,可列举出酚系抗氧化剂、磷系抗氧化剂等。

[0301] 作为用于调节粘度和 / 或表面张力的添加剂,只要将用于提高粘度的高分子量的化合物(增粘剂)和贫溶剂、用于降低粘度的低分子量的化合物、用于降低表面张力的表面活性剂等适宜组合来使用即可。

[0302] 作为上述的高分子量的高分子化合物,只要是溶解于与本发明的聚合物材料相同的溶剂中、且不会阻碍发光和电荷输送的高分子化合物即可。例如,可以使用高分子量的聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、或者本发明的聚合物材料中分子量大的高分子化合物等。其重均分子量优选为 50 万以上,更优选为 100 万以上。也可以将贫溶剂作为增粘剂使用。即,通过添加少量相对于溶液中的固形物的贫溶剂,可以提高粘度。在为了该目的而添加贫溶剂的场合,只要在不会导致溶液中的固形物析出的范围内,选择溶剂的种类和添加量即可。考虑到保存时的稳定性,贫溶剂的量优选相对于溶液全体为 50wt%以下,更优选为 30wt%以下。

[0303] 作为抗氧化剂,只要是溶解于与本发明的聚合物材料相同的溶剂中、且不会阻碍发光和电荷输送的抗氧化剂即可,可列举出酚系抗氧化剂、磷系抗氧化剂等。通过使用抗氧

化剂,可以改善本发明的高分子材料在溶剂中的保存稳定性。

[0304] 从本发明的高分子材料在溶剂中的溶解性的观点考虑,溶剂的溶解度参数与高分子化合物的溶解度参数之差优选在 10 以下,更优选在 7 以下。

[0305] 溶剂的溶解度参数和本发明的高分子材料的溶解度参数,可以按照《溶剂手册(讲谈社刊、1976 年)》中记载的方法来求出。

[0306] 油墨组合物中所含有的本发明的高分子材料,可以是 1 种,也可以是 2 种以上,只要在不损害元件特性等的范围内含有本发明的高分子材料以外的高分子化合物即可。

[0307] 作为发光层的膜厚,其最佳值随所用材料的不同而异,只要进行选择以便使驱动电压和发光效率成为适度的值即可,例如为 1nm ~ 1 μ m,优选为 2nm ~ 500nm,更优选为 5nm ~ 200nm。

[0308] 在本发明的高分子 LED 中,也可以在发光层中混合本发明的发光材料以外的发光材料来使用。另外,在本发明的高分子 LED 中,含有本发明以外的发光材料的发光层,也可以与含有本发明的发光材料的发光层进行层叠。

[0309] 作为该发光材料,可以使用公知的材料。作为低分子化合物,可以使用例如,萘衍生物、蒽或其衍生物、菲或其衍生物、聚次甲基系、咕吨系、香豆素系、花青系等的色素类、8-羟基喹啉或其衍生物的金属配位化合物、芳香族胺、四苯基环戊二烯或其衍生物、或者四苯基丁二烯或其衍生物等。

[0310] 具体地,可以使用例如在特开昭 57-51781 号、特开昭 59-194393 号公报中记载的发光材料等、以及公知的发光材料。

[0311] 在本发明的高分子 LED 具有空穴输送层的场合,作为所使用的空穴输送材料,可列举出聚乙烯基咪唑或其衍生物、聚硅烷或其衍生物、在侧链或主链中具有芳香族胺的聚硅氧烷衍生物、吡啶衍生物、芳基胺衍生物、1,2-二苯乙烯衍生物、三苯基二胺衍生物、聚苯胺或其衍生物、聚噻吩或其衍生物、聚吡咯或其衍生物、聚(对亚苯基亚乙烯基)或其衍生物、或者聚(2,5-亚噻吩基亚乙烯基)或其衍生物等。

[0312] 具体地,作为该空穴输送材料,可列举出在特开昭 63-70257 号公报、特开昭 63-175860 号公报、特开平 2-135359 号公报、特开平 2-135361 号公报、特开平 2-209988 号公报、特开平 3-37992 号公报、特开平 3-152184 号公报中记载的空穴输送材料等。

[0313] 其中,作为在空穴输送层中使用的空穴输送材料,优选为聚乙烯基咪唑或其衍生物、聚硅烷或其衍生物、在侧链或主链中具有芳香族胺化合物基团的聚硅氧烷衍生物、聚苯胺或其衍生物、聚噻吩或其衍生物、聚(对亚苯基亚乙烯基)或其衍生物、或者聚(2,5-亚噻吩基亚乙烯基)或其衍生物等的高分子空穴输送材料,更优选为聚乙烯基咪唑或其衍生物、聚硅烷或其衍生物、在侧链或主链中具有芳香族胺的聚硅氧烷衍生物。在低分子的空穴输送材料的场合,优选使其分散于高分子粘合剂中来使用。

[0314] 聚乙烯基咪唑或其衍生物可通过例如采用阳离子聚合或者自由基聚合由乙烯基单体制得。

[0315] 作为聚硅烷或其衍生物,可列举出在 Chem. Rev. 第 89 卷、1359 页(1989 年)、英国专利 GB2300196 号公开说明书中记载的化合物等。合成方法也可以采用上述文献中记载的方法,但特别优选采用 Kipping 法。

[0316] 聚硅氧烷或其衍生物,由于在硅氧烷骨架结构中几乎没有空穴输送性,因此,优选

使用在侧链或主链中具有上述低分子空穴输送材料的结构的聚硅氧烷。特别地,可列举出在侧链或主链中具有空穴输送性的芳香族胺的聚硅氧烷。

[0317] 空穴输送层的成膜方法没有特殊限制,就低分子空穴输送材料而言,可列举出由与高分子粘合剂的混合溶液进行成膜的方法。另外,就高分子空穴输送材料而言,可列举出由溶液进行成膜的方法。

[0318] 作为由溶液成膜时使用的溶剂,只要是能够使空穴输送材料溶解的溶剂,就没有特殊限制。作为该溶剂,可列举出氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷等的氯系溶剂;四氢呋喃等的醚系溶剂;甲苯、二甲苯等的芳香族烃系溶剂;丙酮、丁酮等的酮系溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙基溶纤剂乙酸酯等的酯系溶剂。

[0319] 作为由溶液成膜的方法,可以采用旋转涂布法、流延法、微型凹版涂布法、凹版涂布法、刮条式涂布法、辊涂法、绕线式棒控涂布法、浸涂法、喷涂法、丝网印刷法、苯胺印刷法、胶版印刷法、喷墨印刷法等由溶液涂布的涂布法。

[0320] 作为混合的高分子粘合剂,优选不会极度抑制电荷输送的粘合剂,而且,优选使用对可见光的吸收不强的粘合剂。作为该高分子粘合剂,可列举出聚碳酸酯、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。

[0321] 作为空穴输送层的膜厚,其最佳值随所用材料的不同而异,只要按照能使驱动电压和发光效率成为适度的值的条件来选择即可,但必须是至少不会发生针孔的厚度,另一方面,如果厚度过大,则会使元件的驱动电压提高,因此不好。因此,作为该空穴输送层的膜厚,可以为例如 $1\text{nm} \sim 1\ \mu\text{m}$, 优选为 $2\text{nm} \sim 500\text{nm}$, 更优选为 $5\text{nm} \sim 200\text{nm}$ 。

[0322] 在本发明的高分子 LED 具有电子输送层的场合,作为适用的电子输送材料,可以使用公知的材料,可列举出噻二唑衍生物、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、四氰基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、联对苯醌衍生物、或者 8-羟基喹啉或其衍生物的金属配位化合物、聚喹啉或其衍生物、聚喹啉或其衍生物、聚茚或其衍生物等。

[0323] 具体地,可列举出在特开昭 63-70257 号公报、特开昭 63-175860 号公报、特开平 2-135359 号公报、特开平 2-135361 号公报、特开平 2-209988 号公报、特开平 3-37992 号公报、特开平 3-152184 号公报中记载的电子输送材料等。

[0324] 其中,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配位化合物、聚喹啉或其衍生物、聚喹啉或其衍生物、聚茚或其衍生物,更优选 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噻二唑、苯醌、蒽醌、三(8-羟基喹啉)铝、聚喹啉。

[0325] 作为电子输送层的成膜法,没有特殊限制,对于低分子电子输送材料,可列举出以粉末为原料的真空蒸镀法、或者由溶液或熔融状态进行成膜的方法;对于高分子电子输送材料,可列举出由溶液或熔融状态进行成膜的方法。当由溶液或熔融状态进行成膜时,也可以合并使用高分子粘合剂。

[0326] 作为用于由溶液进行成膜的溶剂,只要是能将电子输送材料和/或高分子粘合剂溶解的溶剂,就没有特殊限制。作为该溶剂,可列举出氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷等氯系溶剂;四氢呋喃等醚类溶剂;甲苯、二甲苯等芳香族烃类溶剂;丙酮、丁酮等酮类溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙基溶纤剂乙酸酯等酯类溶剂。

设置用于保护该高分子 LED 的保护层。为了长期稳定地使用该高分子 LED, 以及为了从外部保护元件, 优选设置保护层和 / 或保护罩。

[0338] 作为该保护层, 可以使用高分子化合物、金属氧化物、金属氟化物、金属硼化物等。另外, 作为保护罩, 可以使用玻璃板、对表面施行低透水率处理的塑料板等, 可以采用将该保护罩用热固性树脂或光固性树脂与元件基板贴合在一起并进行密封的方法。如果使用隔板来维持空间, 则可以容易地防止元件受到损伤。如果在该空间内封入氮气或氩气等惰性的气体, 则可以防止阴极的氧化, 进而可以通过在该空间内设置氧化钡等干燥剂来容易地抑制在制造工序中吸附的水分对元件带来的损害。其中, 优选采用任何 1 种以上的方案。

[0339] 本发明的高分子发光元件可以作为面状光源、分段 (segment) 显示装置、点矩阵显示装置、液晶显示装置的背照光等来使用。

[0340] 为了使用本发明的高分子 LED 来获得面状发光, 只要将面状阳极与阴极重叠地配置即可。另外, 为了获得图案状发光, 有以下几种方法: 在上述面状发光元件的表面上设置一种形成了图案形状的窗口的掩模的方法; 形成非常厚的非发光部的有机物层, 从而使其实际上不发光的方法; 将阳极或阴极的任一方、或者双方的电极形成图案状的方法。按照这些方法中的任一种方法, 通过形成图案以及将几个电极按照可以独立地进行开 / 关的方式来配置, 即可以得到能够显示数字或文字、简单的符号等的分段型的显示元件。进而, 为了制成点矩阵元件, 只要将阳极和阴极皆形成条带状并使其正交地进行配置即可。通过将多种发光色不同的发光材料分开涂布的方法, 或者使用滤色器或者使用发光转换过滤装置的方法, 均可以达到部分彩色显示、多彩色显示的目的。点矩阵元件可以无源驱动, 也可以与 TFT 等组合进行有源驱动。这些显示元件可以作为计算机、电视、移动终端、移动电话、车载导航装置 (car navigation)、摄像机的取景器等的显示装置使用。

[0341] 进而, 上述面状的发光元件是自发光薄型的, 适合用于液晶显示装置的背照光用的面状光源、或者面状的照明用光源。另外, 如果使用挠性基板, 则也可以作为曲面状的光源或显示装置使用。

[0342] 本发明的高分子材料也可以作为半导体材料使用。可以按照与上述记载的发光元件的制作方法相同的方法进行制膜和元件化, 该半导体薄膜, 其电子迁移率或者空穴迁移率中任一个大的一方, 优选为 $10^{-5} \text{cm}^2/\text{V}/\text{秒}$ 以上。

[0343] 以下说明作为本发明的其他方案的光电元件。

[0344] 作为光电元件, 有例如光电转换元件, 可列举出在至少一方为透明或半透明的两组电极之间夹持本发明高分子材料层而形成的元件、具有在基板上制膜的高分子材料层上形成的梳型电极的元件。为了提高特性, 也可以混合富勒希 (fullerene) 或碳纳米管等。

[0345] 作为光电转换元件的制造方法, 可列举出特许第 3146296 号公报中记载的方法。具体地, 可列举出在具有第一电极的基板上形成高分子薄膜、再在其上形成第二电极的方法; 在基板上形成的一组梳型电极上形成高分子薄膜的方法。第一或者第二电极中的一方为透明或者半透明。

[0346] 对于高分子薄膜的形成方法、混合富勒希或碳纳米管的方法没有特殊限制, 优选利用在发光元件中所示例的那些方法。

[0347] 下面示出实施例, 以便更详细地说明本发明, 但本发明不受这些实施例的限定。

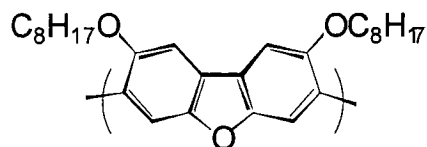
[0348] 此处, 按聚苯乙烯换算的数均分子量是以四氢呋喃为溶剂, 用凝胶渗透色谱 (GPC):

HLC-8220GPC、Tosoh 制或者 SCL-10A、岛津制作所制) 来求得。

[0349] 实施例 1

[0350] 配制一种通过向下述高分子化合物 1-1 中添加 40wt% 下述树枝状聚合物 (D-1) 而成的混合物的 1.8wt% 甲苯溶液。

[0351]

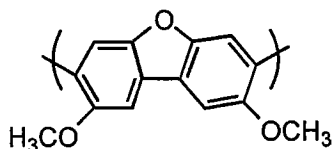


[0352] 在一块采用溅射法形成有 150nm 厚度的 ITO 膜的玻璃基板上, 使用聚(亚乙二氧基噻吩)/聚苯乙烯磺酸的溶液 (Bayer 社、BaytronP), 采用旋转涂布法按 50nm 的厚度成膜, 在加热板上, 在 200℃ 下干燥 10 分钟。接着, 使用上述配制好的氯仿溶液, 通过以 1000rpm 的转数进行旋转涂布来成膜。膜厚约为 100nm。进而, 将其在减压下、在 80℃ 下干燥 1 小时后, 作为阴极缓冲层, 蒸镀 LiF 约 4nm, 作为阴极, 先蒸镀钙约 5nm, 接着蒸镀铝约 80nm, 制作 EL 元件。应予说明, 在真空度达到、 1×10^{-4} Pa 以下之后, 开始金属蒸镀。通过向所获的元件施加电压, 得到在 520nm 处具有峰的 EL 发光。该元件在约 5V 的电压下显示出 100cd/m^2 的发光, 最大亮度为 30000cd/m^2 以上。另外, 最大发光效率为 36cd/A。

[0353] 另外, 按照计算科学的方法计算出的、高分子化合物 1-1 与树枝状聚合物 (D-1) 的最低激发三重态能量, 分别为 2.82eV 和 2.71eV。

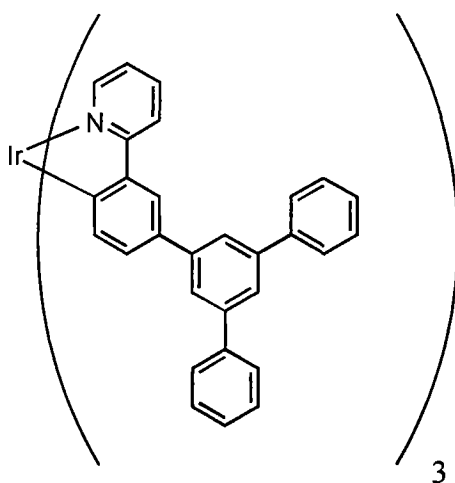
[0354] 应予说明, 成为计算对象的化学结构, 对于高分子化合物 (1-1) 而言, 为下述 (1-1M), 对于树枝状聚合物 (D-1) 而言, 为下述 D-1M。模型高分子 (1-1M)

[0355]



[0356] 模型树枝状聚合物 (D-1M)

[0357]



[0358] 计算按照在发明的详细说明中记载的方法来实施。

[0359] 具体地, 首先, 对于模型树枝状聚合物 (D-1M) 以及模型高分子 1-1M, 采用 Hatree-Fock (HF) 法进行结构最优化。此时, 作为基底函数, 对于模型树枝状聚合物 (D-1M)

中所含有的铱而言,采用 1an12dz ;对于模型树枝状聚合物 (D-1M) 中的铱以外的原子和高分子化合物 1-1 而言,采用 6-31g^{*}。进而,对于最优化的结构,使用与结构最优化相同的基底,采用 b3p86 水平的时依型密度泛函【汎関数】(TDDFT) 法,求出最低激发单重态能量、最低激发三重态能量、HOMO 值以及 LUMO 值。另外,将通过计算获得的化学结构如上所述地简化的妥当性,象下述那样在事前进行确认。

[0360] 代替高分子化合物 1-1 的侧链 OC₈H₁₇,将 OCH₃、OC₃H₇、OC₅H₁₁、OC₈H₁₇ 假定作为侧链,通过使用上述记载的基底函数 6-31g^{*} 的 HF 法计算而得到的、基态的 HOMO 值、基态的 LUMO 值、最低激发单重态能量、以及最低激发三重态能量如下。

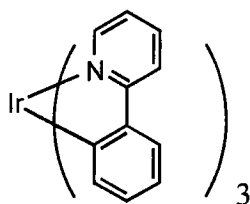
[0361] (表 1)

[0362]

	OC1H3	OC3H7	OC5H11	OC8H17
HOMO(eV)	-6.15	-6.10	-6.10	-6.07
LUMO(eV)	-1.44	-1.39	-1.38	-1.37
最低激发单重态能量(eV)	4.17	4.16	4.16	4.16
最低激发三重态能量(eV)	3.20	3.19	3.19	3.19

[0363] [0361] 由此可以认为,在采用上述计算方法的计算中,HOMO 值、LUMO 值、最低单重态激发能量、最低三重态激发能量中的侧链长依存性小。因此,对于高分子化合物 1-1,将成为计算对象的化学结构的侧链简化为 OCH₃ 进行计算。另外,关于树枝状聚合物,当计算下述配位化合物(配位化合物 1)的最低激发三重态能量时,为 2.76eV,该数值为与树突所结合的(D-1M)大致相同的数值,可以确认,树突对最低激发三重态能量几乎没有影响。

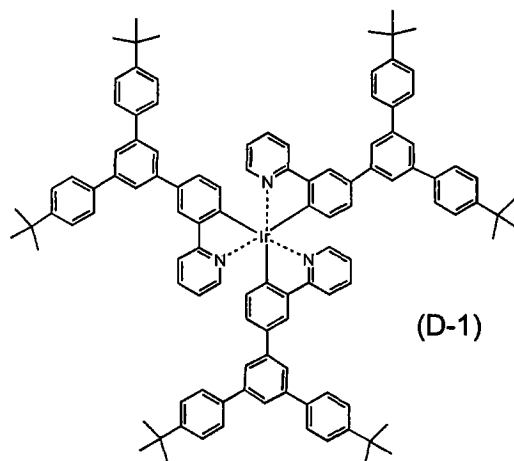
[0364]



[0365] (配位化合物 1)

[0366] 应予说明,高分子化合物(1-1),按照 EP1344788 中记载的方法合成(按聚苯乙烯换算的数均分子量 Mn = 1.1 × 10⁵、重均分子量 Mw = 2.7 × 10⁵)。树枝状聚合物(D-1)按照 W002/066552 中记载的方法合成。

[0367]

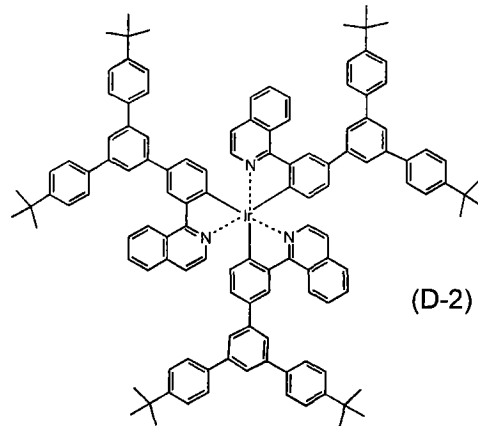


[0368] 实施例 2

[0369] 配制一种通过向上述高分子化合物 1-1 中添加 2wt% 树枝状聚合物 (D-2) 而成的混合物的 1.5wt% 甲苯溶液, 与实施例 1 同样地制作元件。制膜时的旋转涂布机的旋转数为 2000rpm, 膜厚约为 95nm。

[0370] 通过向得到的元件施加电压, 得到在 625nm 处具有峰的 EL 发光。该元件在约 10V 的电压下显示出 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 的发光。另外, 最大发光效率为 $4.9\text{cd}/\text{A}$ 。

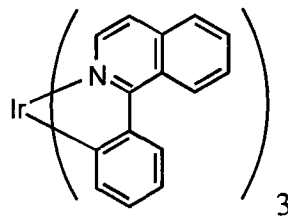
[0371]



[0372] 与实施例 1 同样地求出的树枝状聚合物 (D-2) 的最低激发三重态能量为 2.3eV 。计算中, 将下述分子 (D-2M) 作为模型。

[0373] 模型树枝状聚合物 (D-2M)

[0374]



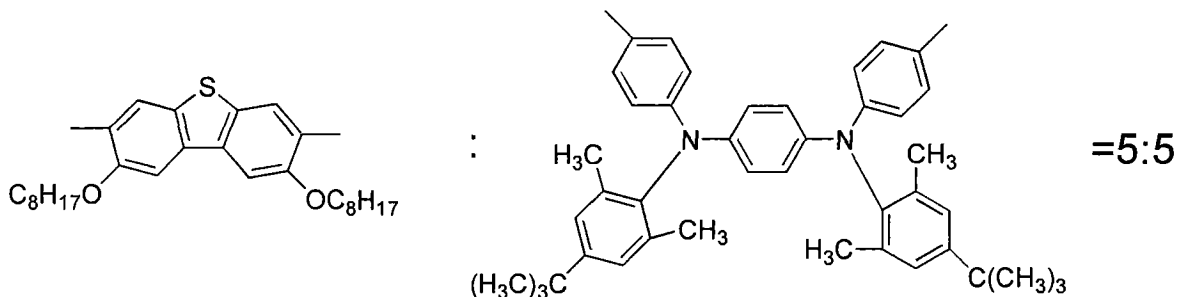
[0375] 应予说明, 树枝状聚合物 (D-2) 按照 W002/066552 记载的方法合成。

[0376] 实施例 3

[0377] 配制一种通过将下述高分子化合物 (1-2)、(3-1) 以及实施例 2 记载的树枝状聚合物 (D-2) 以 76 : 19 : 5 的比率 (重量比) 混合而成的混合物的 1.0wt% 甲苯溶液, 与实施例 1 同样地制作元件。制膜时的旋转涂布机的旋转数为 2200rpm, 膜厚约为 90nm。

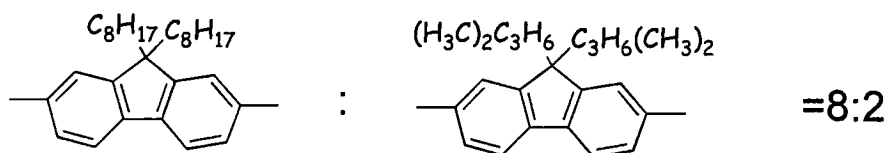
[0378] 高分子化合物 (1-2)

[0379]



[0380] 高分子化合物 (3-1)

[0381]



[0382] 通过向得到的元件施加电压,得到在 625nm 处具有峰的 EL 发光。该元件在约 5V 的电压下显示出 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 的发光。另外,最大发光效率为 $4.7\text{cd}/\text{A}$ 。

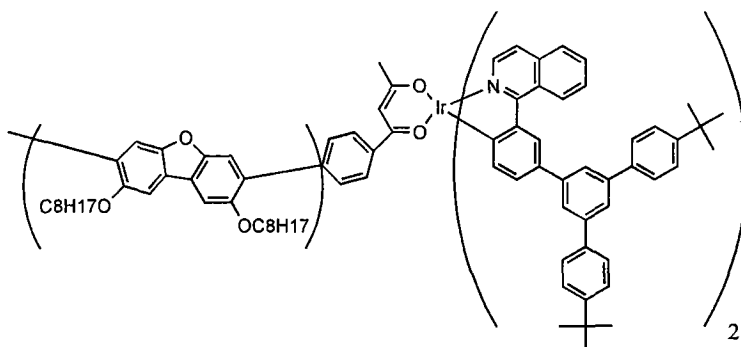
[0383] 应予说明,高分子化合物 (1-2) 按照特开 2004-143419 记载的方法合成。该高分子化合物 (1-2) 按聚苯乙烯换算的数均分子量为 $M_n = 1.2 \times 10^4$,重均分子量为 $M_w = 7.7 \times 10^4$ 。另外,高分子化合物 (3-1) 按照特开 2004-002654 记载的方法合成,按聚苯乙烯换算的数均分子量为 $M_n = 3.5 \times 10^5$,重均分子量为 $M_w = 1.1 \times 10^6$ 。

[0384] 实施例 4

[0385] 合成在分子末端具有树枝状聚合物的下述高分子化合物 (1-3)。配制高分子化合物 (1-3) 的 2.0wt% 甲苯溶液,与实施例 1 同样地制作元件。制膜时的旋转涂布机的旋转数为 1000rpm,膜厚约为 100nm。

[0386] 高分子化合物 (1-3)

[0387]



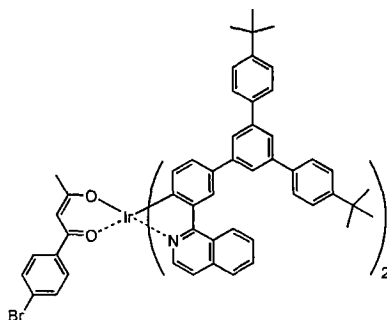
[0388] 通过向得到的元件施加电压,得到在 630nm 处具有峰的 EL 发光。应予说明,高分子化合物 (1-3) 按照下述那样合成。

[0389] 将下述化合物 A 57mg (0.038mmol)、2,7-二溴-3,6-辛氧基二苯并咪唑 852mg (1.463mmol)、2,2'-联吡啶 562mg 加入反应容器中,然后将反应系内用氮气置换。向其中加入预先用氩气鼓泡而脱气了的四氢呋喃 (脱水溶剂) 45ml。接着,向该混合溶液中加入二 (1,5-环辛二烯) 镍 (0) $\{\text{Ni}(\text{COD})_2\}$ 990mg,在室温下搅拌 30 分钟后,在 60°C 下反应 3.3 小时。应予说明,反应在氮气气氛中进行。反应后,将该溶液冷却后,将其注入到甲醇 45ml/去离子水 45ml/25%氨水 5.4ml 的混合溶液中,搅拌约 2 小时。接着,将生成的沉淀物过滤回收。将该沉淀物减压干燥后,溶解于甲苯中。将该溶液过滤,除去不溶物后,将该溶液通过填充有氧化铝的柱子进行精制。接着,将该溶液用 1 当量盐酸、2.5%氨水、去离子水洗涤,将其注入到甲醇中,使其再次沉淀,将生成的沉淀回收。将该沉淀减压干燥,得到高分子化合物 (1-2) 230mg。

[0390] 该高分子化合物 (1-2) 按聚苯乙烯换算的数均分子量为 $M_n = 3.6 \times 10^4$,重均分子量为 $M_w = 7.8 \times 10^4$ 。

[0391] 化合物 A 的制法

[0392]



[0393] 化合物 A

[0394] 化合物 A 按以下那样合成。

[0395] 在氩气氛下,加入化合物 A-3 1.05g(0.4mmol)、化合物 A-1 0.29g(1.2mmol)、碳酸钠 0.25g、2-乙氧基乙醇 20ml,用氩气脱气后,在室温下使其反应 7 小时。蒸馏除去溶剂,加入氯仿/己烷=1/1,将其通过硅胶柱。将得到的滤液浓缩。将得到的紫红色粉末溶解于甲苯中后,将其通过硅胶柱,将得到的滤液浓缩,得到紫红色粉末 0.45g(收率:37%)。

[0396] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3): δ 9.08 (d, 2H)、8.54 (m, 4H)、7.92 (bd, 2H)、7.40 ~ 7.80 (m, 30H)、7.34 (d, 2H)、7.06 (m, 2H)、6.60 (d, 2H)、5.87 (s, 1H)、1.94 (s, 3H)、1.36 (s, 36H)

[0397] MS(APCI(+)): (M+H) $^+$ 1521

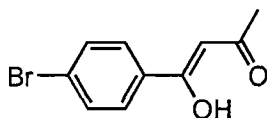
[0398] 化合物 A-1

[0399] 在氩气氛下,加入 NaH 1.73g(72mmol),用冰浴冷却。在冰浴下,花 1 小时滴加 4-溴苯乙酮 7.96g(40mmol) 的乙酸乙酯 60ml 溶液。加热回流,使其反应 4.5 小时。将其冷却至室温,用 1N 盐酸、去离子水洗涤,分液。将有机层用无水芒硝干燥,浓缩,得到浅橙色的粗产物 7.35g。用乙醇重结晶,得到白色针状晶体 3.37g(收率:35%)。

[0400] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3): δ 2.20 (s, 3H)、6.14 (s, 1H)、7.60 (d, 2H)、7.74 (d, 2H)、16.1 (bs, 1H)

[0401] MS(APCI(+)): (M+H) $^+$ 241

[0402]

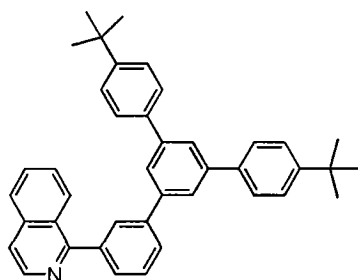


[0403] 化合物 A-1

[0404] 化合物 A-2

[0405] 按照 W002/066552 记载的合成法,制得下述所示的化合物。收量 3.0g(收率 100%)。

[0406]



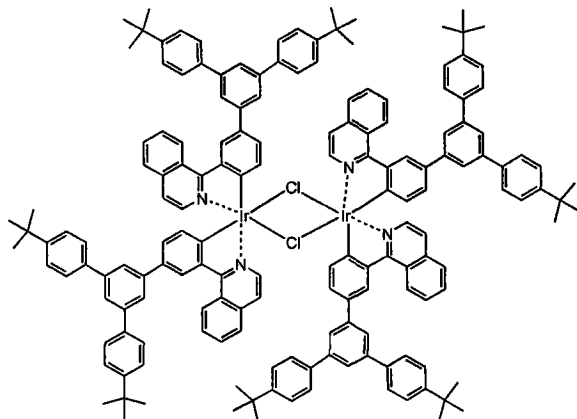
[0407] 化合物 A-2

[0408] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) : δ 8.71 (d, 1H)、8.24 (d, 1H)、8.10 (bs, 1H)、7.97 (d, 1H)、7.86 ~ 7.94 (m, 3H)、7.68 ~ 7.82 (m, 7H)、7.54 ~ 7.66 (m, 4H)、7.22 ~ 7.36 (m, 2H)、1.44 (s, 18H)

[0409] 化合物 A-3

[0410] 在氩气氛下, 加入化合物 A-2 1.92g (3.5mmol)、 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.56g (16mmol)、2-EtOEtOH 15ml、去离子水 5ml, 使其回流 7 小时。适量加入去离子水, 将析出的固体抽吸过滤。将得到的固体用乙醇、去离子水洗涤后, 干燥, 得到红褐色粉末 1.77g (收率 :84%)。

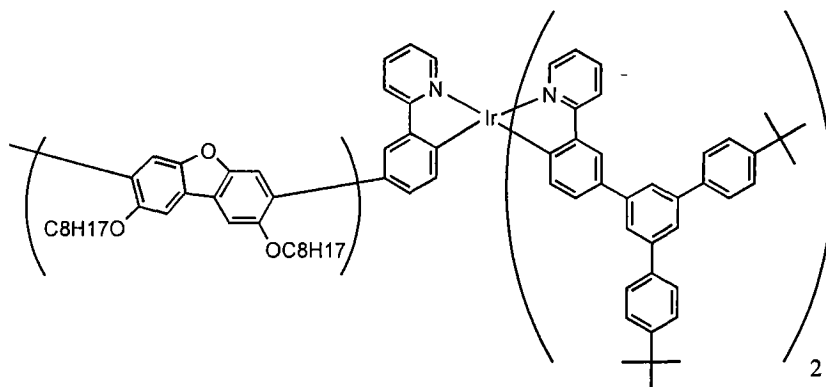
[0411]



[0412] 实施例 5

[0413] 合成在分子末端具有树枝状聚合物的下述高分子化合物 (1-4)。配制高分子化合物 (1-4) 的 2.0wt% 甲苯溶液, 与实施例 1 同样地制作元件。制膜时的旋转涂布机的旋转数为 1100rpm, 膜厚约为 80nm。

[0414]



[0415] 高分子化合物 (1-4)

[0416] 通过向得到的元件施加电压, 得到在 520nm 处具有峰的 EL 发光。该元件在约 9V 的电压下显示出 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 的发光, 最大亮度为 $6000\text{cd}/\text{m}^2$ 以上。应予说明, 高分子化合物 (1-4) 按照下述那样合成。

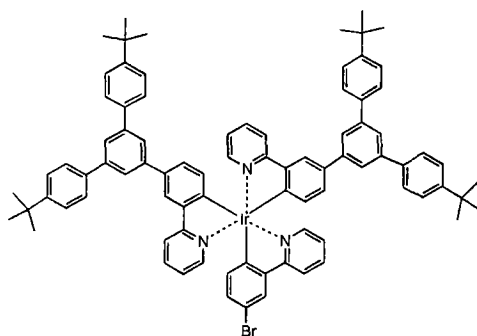
[0417] 将下述化合物 B 57mg (0.040mmol)、2,7-二溴-3,6-辛氧基二苯并呋喃 1.142g (1.960mmol)、2,2'-联吡啶 750mg 加入到反应容器中, 然后, 将反应系内用氮气置换。向其中加入预先用氩气鼓泡而脱气的四氢呋喃 (脱水溶剂) 42ml。接着, 向该混合溶液中加入二 (1,5-环辛二烯) 镍 (0) $\{\text{Ni}(\text{COD})_2\}$ 1.320g, 在室温下搅拌 30 分钟后, 在 60°C 下

反应 3.3 小时。应予说明,反应在氮气气氛中进行。反应后,将该溶液冷却后,将其注入到甲醇 42ml/去离子水 42ml/25%氨水 7.2ml 的混合溶液中,搅拌约 2 小时。接着,将生成的沉淀物过滤回收。将该沉淀物减压干燥后,溶解于甲苯中。将该溶液过滤,除去不溶物后,将该溶液通过填充有氧化铝的柱子进行精制。接着,将该溶液用 1 当量盐酸、2.5%氨水、去离子水洗涤,将其注入到甲醇中,使其再次沉淀,将生成的沉淀回收。将该沉淀减压干燥,得到高分子化合物 (1-3) 760mg。

[0418] 该高分子化合物 (1-3) 按聚苯乙烯换算的数均分子量为 $M_n = 4.0 \times 10^4$, 重均分子量为 $M_w = 8.6 \times 10^4$ 。

[0419] 化合物 B

[0420]



[0421] 化合物 B 按照 W002/066552 记载的合成法制得。

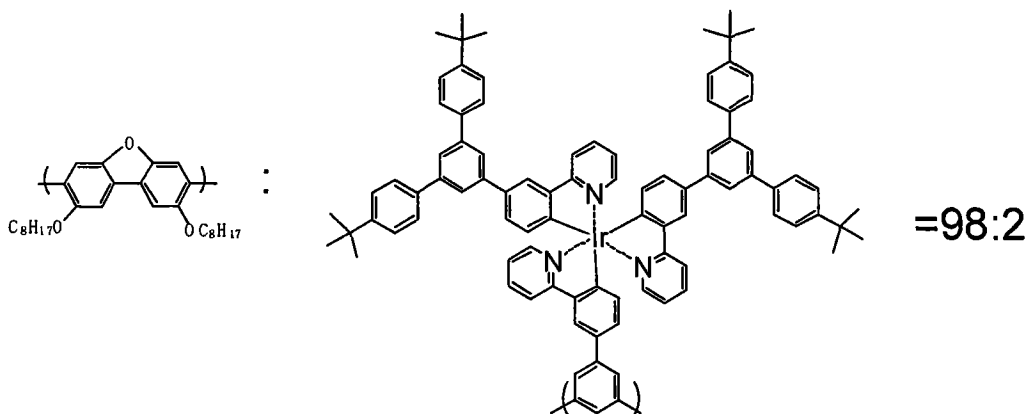
[0422] MALDI TOF MASS $m/z = 1414$

[0423] 实施例 6

[0424] 合成在侧链具有树枝状聚合物的下述高分子化合物 (1-5)。配制高分子化合物 (1-5) 的 1.5wt% 甲苯溶液,与实施例 1 同样地制作元件。制膜时的旋转涂布机的旋转数为 2500rpm,膜厚约为 75nm。

[0425] (高分子 1-5)

[0426]



[0427] 通过向得到的元件施加电压,得到在 520nm 处具有峰的 EL 发光。该元件在约 8V 的电压下显示出 100cd/m^2 的发光。另外,最大发光效率为 11cd/A 。应予说明,高分子化合物 (1-5) 按照下述那样合成。

[0428] 将下述化合物 (C) 25mg (0.017mmol)、2,7-二溴-3,6-辛氧基二苯并咪唑 475mg (0.82mmol)、2,2'-联吡啶 351mg 加入到反应容器中,然后,将反应系内用氮气置换。

向其中加入预先用氩气鼓泡而脱气的四氢呋喃（脱水溶剂）35ml。接着，向该混合溶液中加入二（1,5-环辛二烯）镍（0） $\{Ni(COD)_2\}$ 618mg，在室温下搅拌 30 分钟后，在 60℃ 下反应 3.3 小时。应予说明，反应在氮气气氛中进行。反应后，将该溶液冷却后，将其注入到甲醇 15ml/去离子水 15ml/25%氨水 2.5ml 的混合溶液中，搅拌约 2 小时。接着，将生成的沉淀物过滤回收。将该沉淀物减压干燥后，溶解于甲苯中。将该溶液过滤，除去不溶物后，将该溶液通过填充有氧化铝的柱子进行精制。接着，将该溶液用 1 当量盐酸、2.5%氨水、去离子水洗涤，将其注入到甲醇中，使其再次沉淀，将生成的沉淀回收。将该沉淀减压干燥，得到高分子化合物 (1-5) 140mg。

[0429] 该聚合物按聚苯乙烯换算的数均分子量为 8.5×10^4 ，按聚苯乙烯换算的重均分子量为 6.7×10^5 。

[0430] 应予说明，2,7-二溴-3,6-辛氧基二苯并呋喃按照 EP1344788 记载的方法合成。

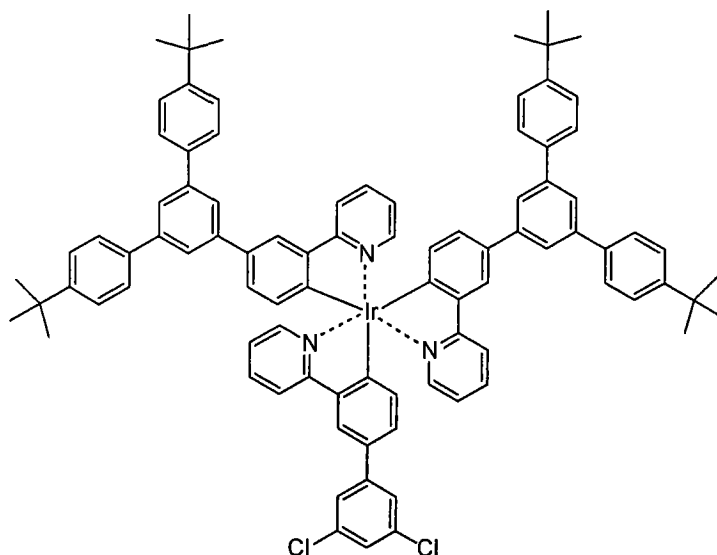
[0431] 另外，化合物 C 按照以下那样合成。将 3,5-二氯苯基硼酸 0.1g (0.5mmol)、上述化合物 B 0.71g (0.5mmol) 加入四口烧瓶中，用氩气置换。加入甲苯 30ml、乙醇 10ml、以及通过将碳酸钾 0.1g (0.8mmol) 溶解于去离子水 10ml 中而形成的溶液，用氩气鼓泡 15 分钟。加入 $Pd(PPh_3)_4$ 0.01g (0.01mmol)，再用氩气鼓泡 5 分钟。加热回流 7 小时。用硅胶柱精制（洗脱液：氯仿/己烷 = 1/2），得到 580mg 的黄色粉末（收率 78%）。

[0432] ^1H-NMR (300MHz/ $CDCl_3$) : δ 1.38 (s, 36H)、6.95 ~ 7.00 (m, 3H)、7.04 (s, 1H)、7.07 (s, 2H)、7.24 ~ 7.25 (m, 3H)、7.40 ~ 7.41 (m, 3H)、7.48 (d, 8H)、7.64 (d, 8H)、7.59 ~ 7.68 (m, 3H)、7.71 (s, 3H)、7.81 ~ 7.84 (m, 6H)、8.00 (s, 3H)、8.04 (d, 3H)

[0433] LC/MS :ESI 法（添加 posi KCl） $[M+K]^+ = 1518$

[0434] （化合物 C）

[0435]



[0436] 工业实用性

[0437] 使用本发明的高分子材料的元件具有在低电压下可驱动等优良的实用性。因此，本发明的高分子材料非常适合用于高分子 LED 的发光材料等。