



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111133014 B

(45) 授权公告日 2022. 10. 11

(21) 申请号 201980004720.6
(22) 申请日 2019.02.28
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 111133014 A
(43) 申请公布日 2020.05.08
(30) 优先权数据
 10-2018-0024565 2018.02.28 KR
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2020.03.25
(86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/KR2019/002410 2019.02.28
(87) PCT国际申请的公布数据
 W02019/168365 KO 2019.09.06
(73) 专利权人 株式会社LG化学
 地址 韩国首尔
(72) 发明人 康爱德 裴在顺 李载澈 金填硕
 金禾景 金光显 金炳宰
(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
 专利代理师 赵丹 冷永华
(51) Int.Cl.
 C08F 212/32 (2006.01)
 C08F 212/14 (2006.01)
 H01L 51/10 (2006.01)
 H01L 51/56 (2006.01)
 H01L 51/00 (2006.01)
 审查员 颜花婷

权利要求书14页 说明书50页 附图1页

(54) 发明名称
 聚合物、包含其的涂覆组合物和使用其的有机发光元件

(57) 摘要
 本说明书涉及包含由式1表示的第一单元和由式2表示的第二单元的聚合物、包含其的涂覆组合物和通过使用其形成的有机发光器件。

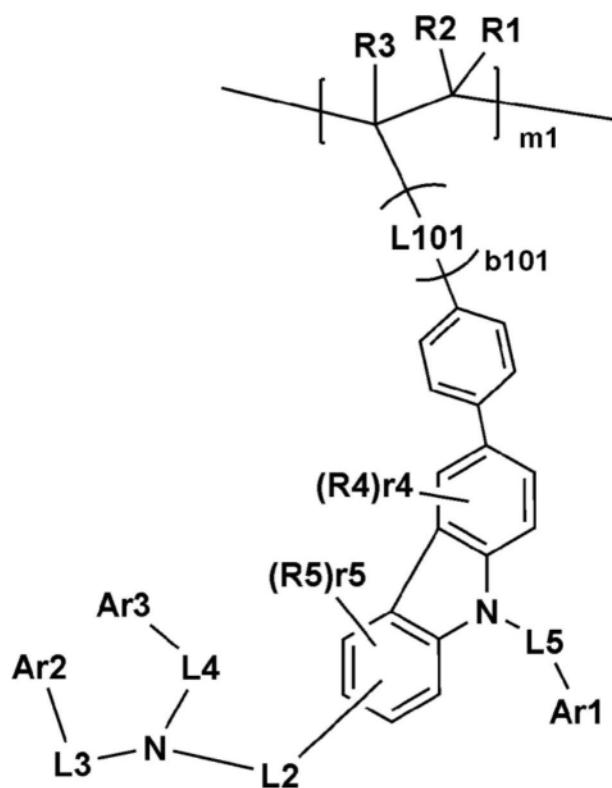
701
601
501
401
301
201
101

1. 一种聚合物, 包含:

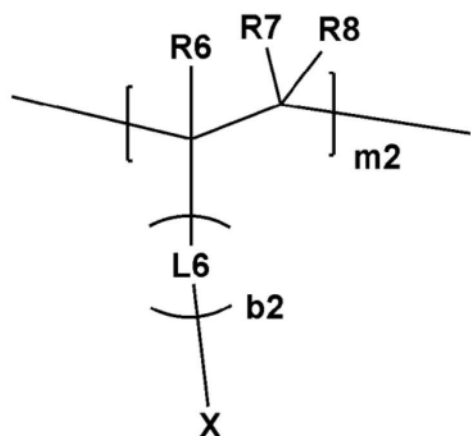
由下式103表示的第一单元; 和

由下式2表示的第二单元:

[式103]



[式2]



在式103和式2中,

L2至L6彼此相同或不同, 并且各自独立地为直接键; -O-; 经取代或未经取代的亚烷基; 经取代或未经取代的亚芳基; 经取代或未经取代的二价胺基; 或者经取代或未经取代的亚杂芳基,

b2为1至10的整数,

当b2为2或更大时, 两个或更多个L6各自彼此相同或不同,

Ar1至Ar3彼此相同或不同, 并且各自独立地为经取代或未经取代的烷基; 经取代或未

经取代的烷氧基;经取代或未经取代的芳氧基;经取代或未经取代的芳基;或者经取代或未经取代的杂环基,

R1至R8彼此相同或不同,并且各自独立地为氢;氘;卤素基团;羟基;腈基;经取代或未经取代的烷基;经取代或未经取代的环烷基;经取代或未经取代的芳基;或者经取代或未经取代的杂环基,

r4和r5各自为1至3的整数,

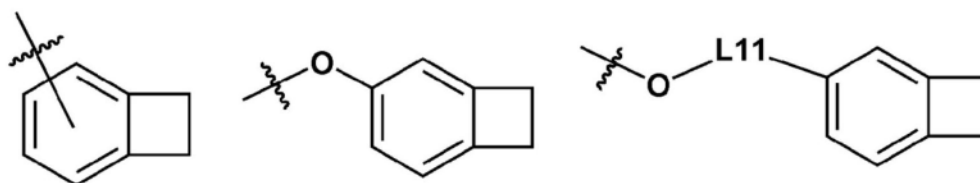
当r4和r5各自为2或更大时,两个或更多个R4和R5各自彼此相同或不同,

m1为摩尔分数且 $0.5 < m1 < 0.99$,

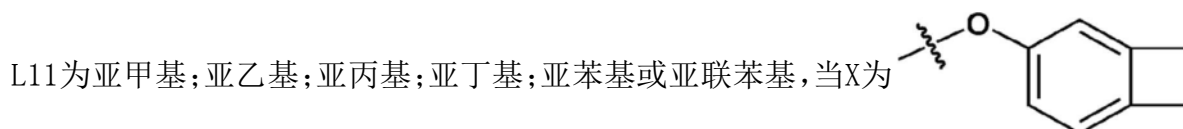
m2为摩尔分数且 $0.01 < m2 < 0.5$,

$m1 + m2 \leq 1$,

X为选自以下结构的任一者,



在所述结构中,



时,b2为1至3的整数,

L101为直接键;-O-;经取代或未经取代的亚烷基;经取代或未经取代的亚芳基;经取代或未经取代的二价胺基;或者经取代或未经取代的亚杂芳基,

b101为1至9的整数,并且

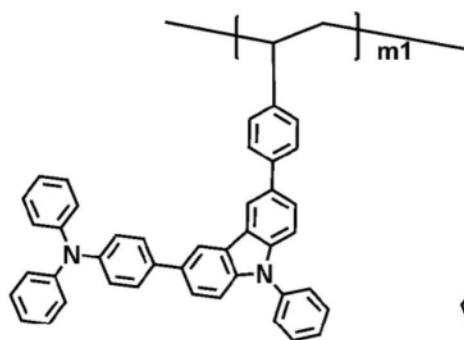
当b101为2或更大时,两个或更多个L101各自彼此相同或不同。

2.根据权利要求1所述的聚合物,其中Ar1为未经取代或者经选自烷基;烷氧基;芳氧基;芳基;和杂环基的一个或更多个取代基或者通过使选自以上基团的两个或更多个取代基连接而形成的取代基取代的具有6至30个碳原子的芳基。

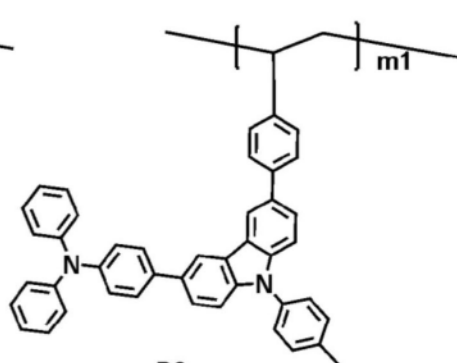
3.根据权利要求1所述的聚合物,其中Ar2和Ar3彼此相同或不同,并且各自独立地为经取代或未经取代的苯基、经取代或未经取代的联苯基、经取代或未经取代的三联苯基、经取代或未经取代的萘基、经取代或未经取代的菲基、或者经取代或未经取代的蒽基。

4.根据权利要求1所述的聚合物,其中R1至R8各自为氢。

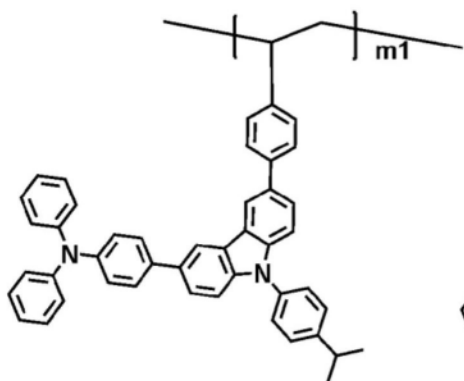
5.根据权利要求1所述的聚合物,其中由式103表示的所述第一单元由以下结构中的任一者表示:



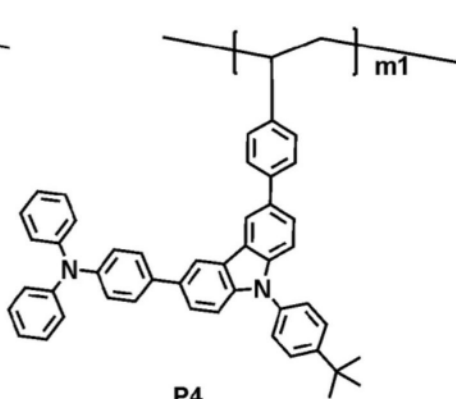
P1



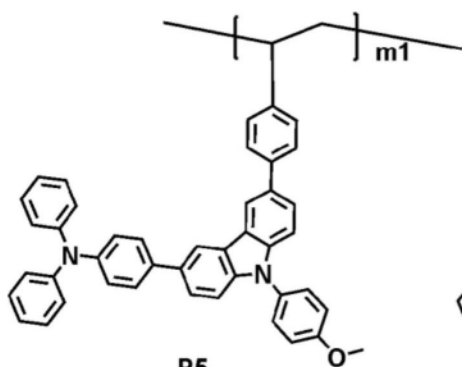
P2



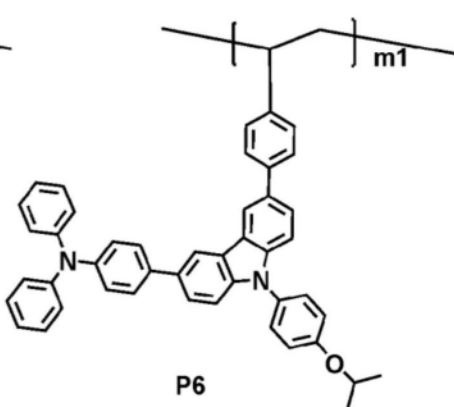
P3



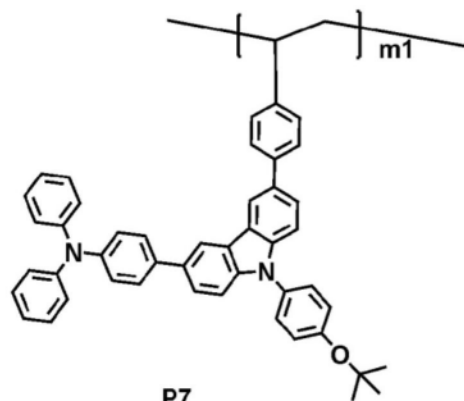
P4



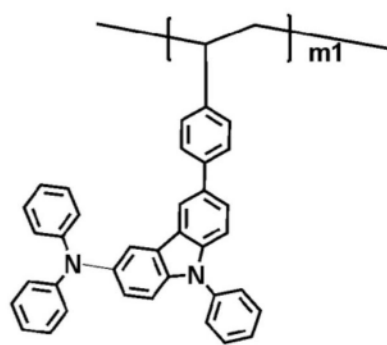
P5



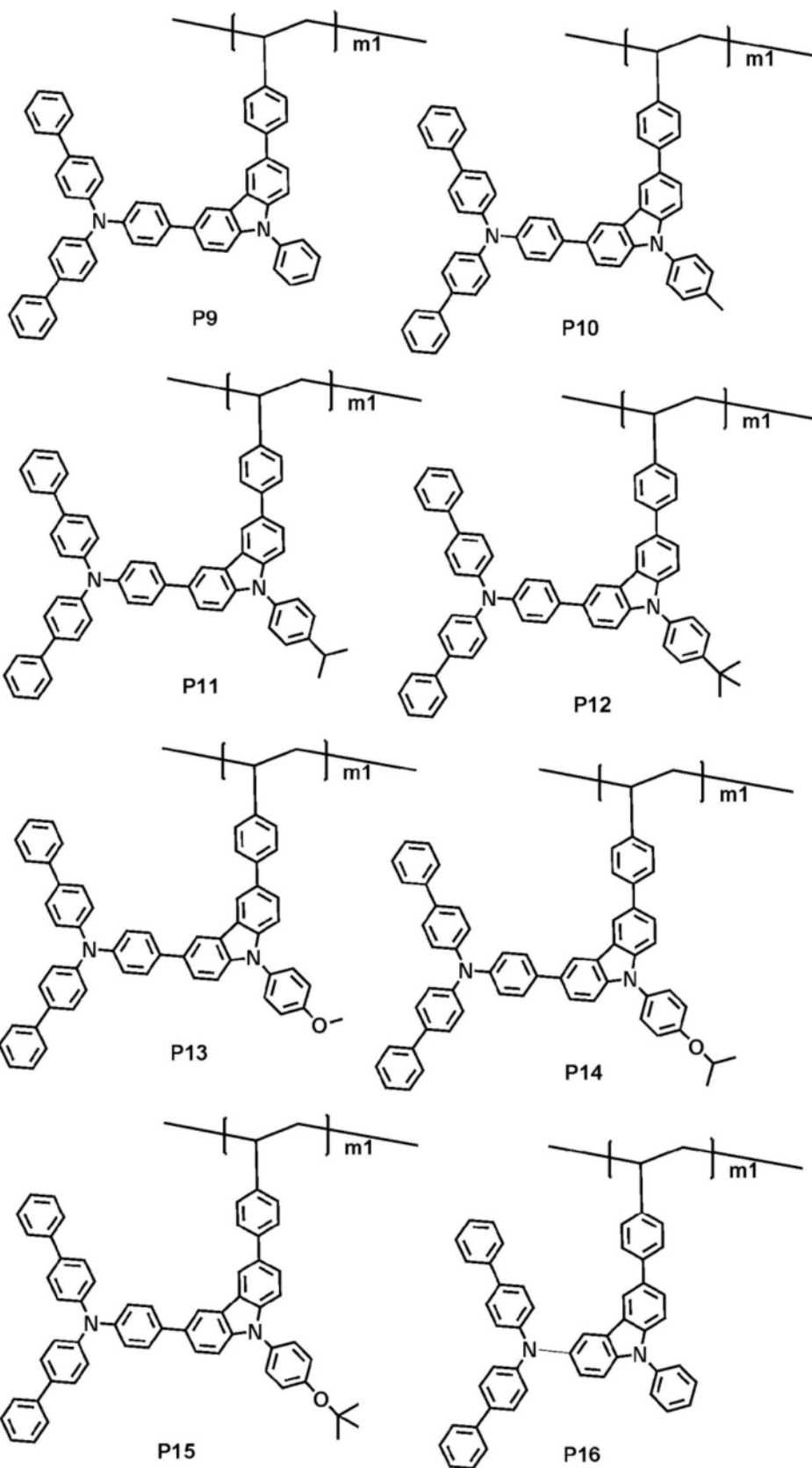
P6

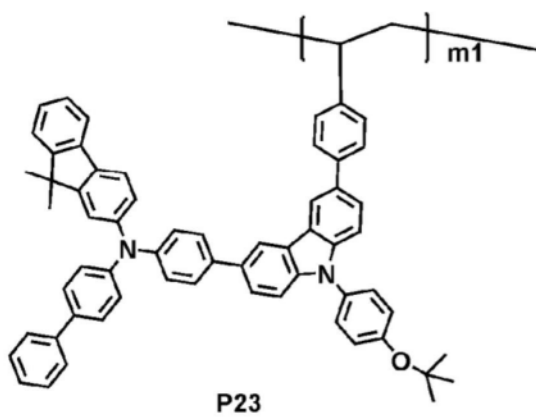
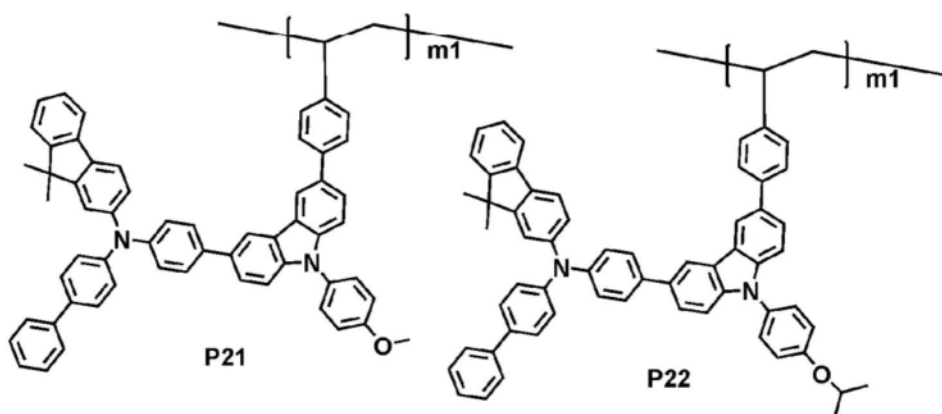
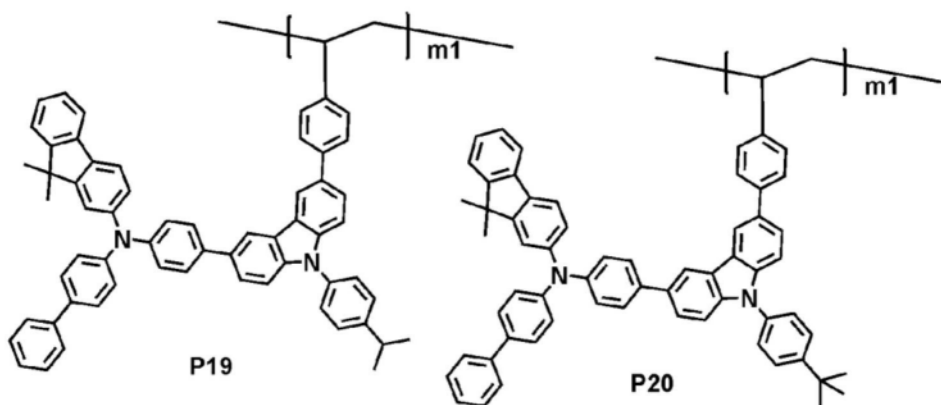
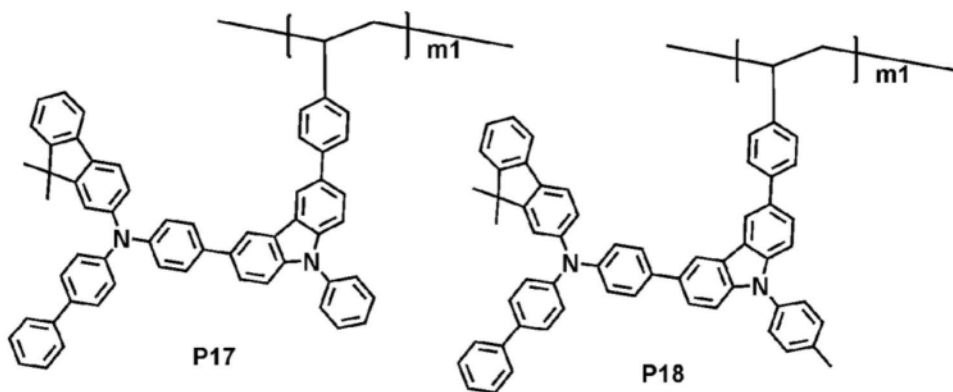


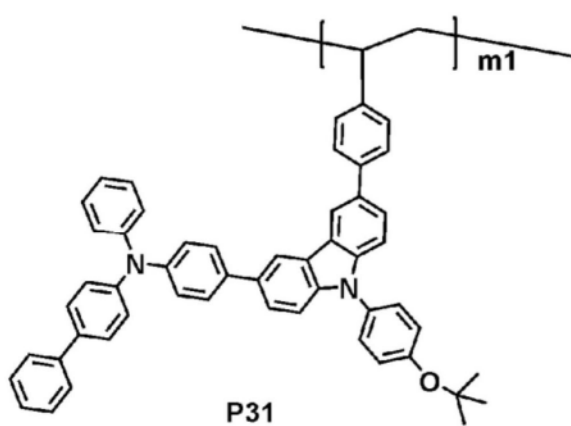
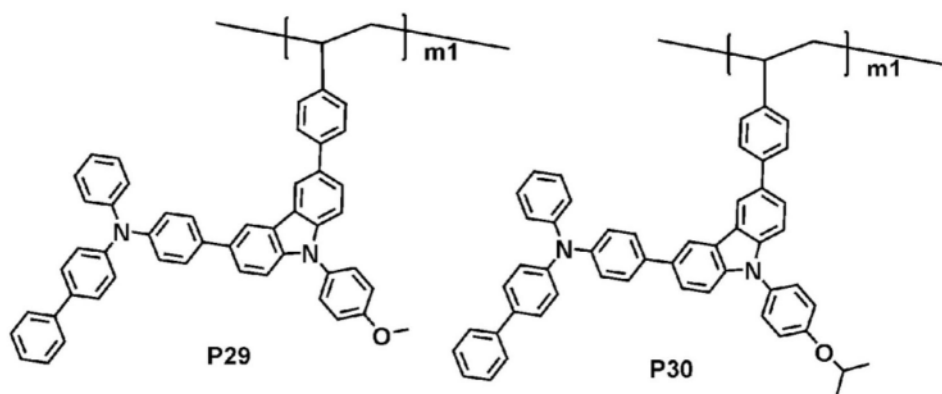
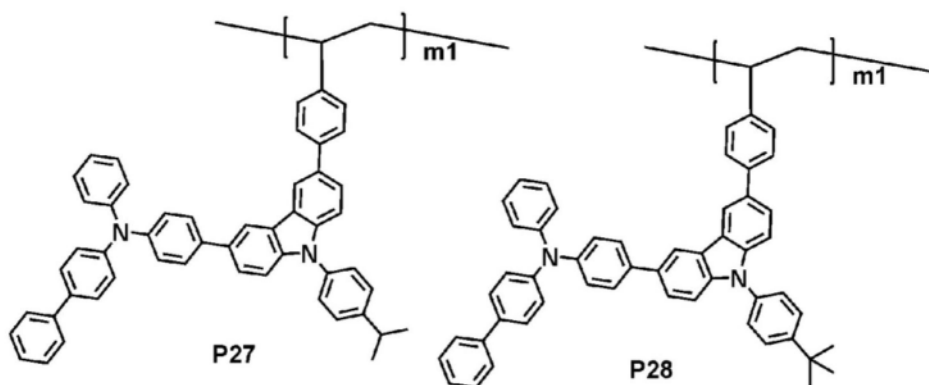
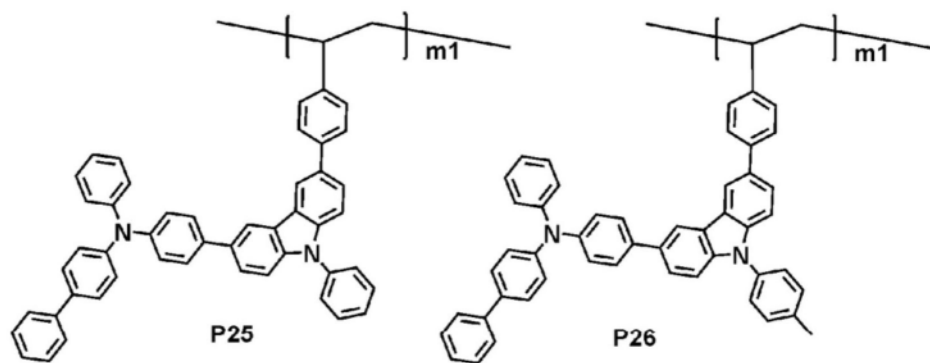
P7

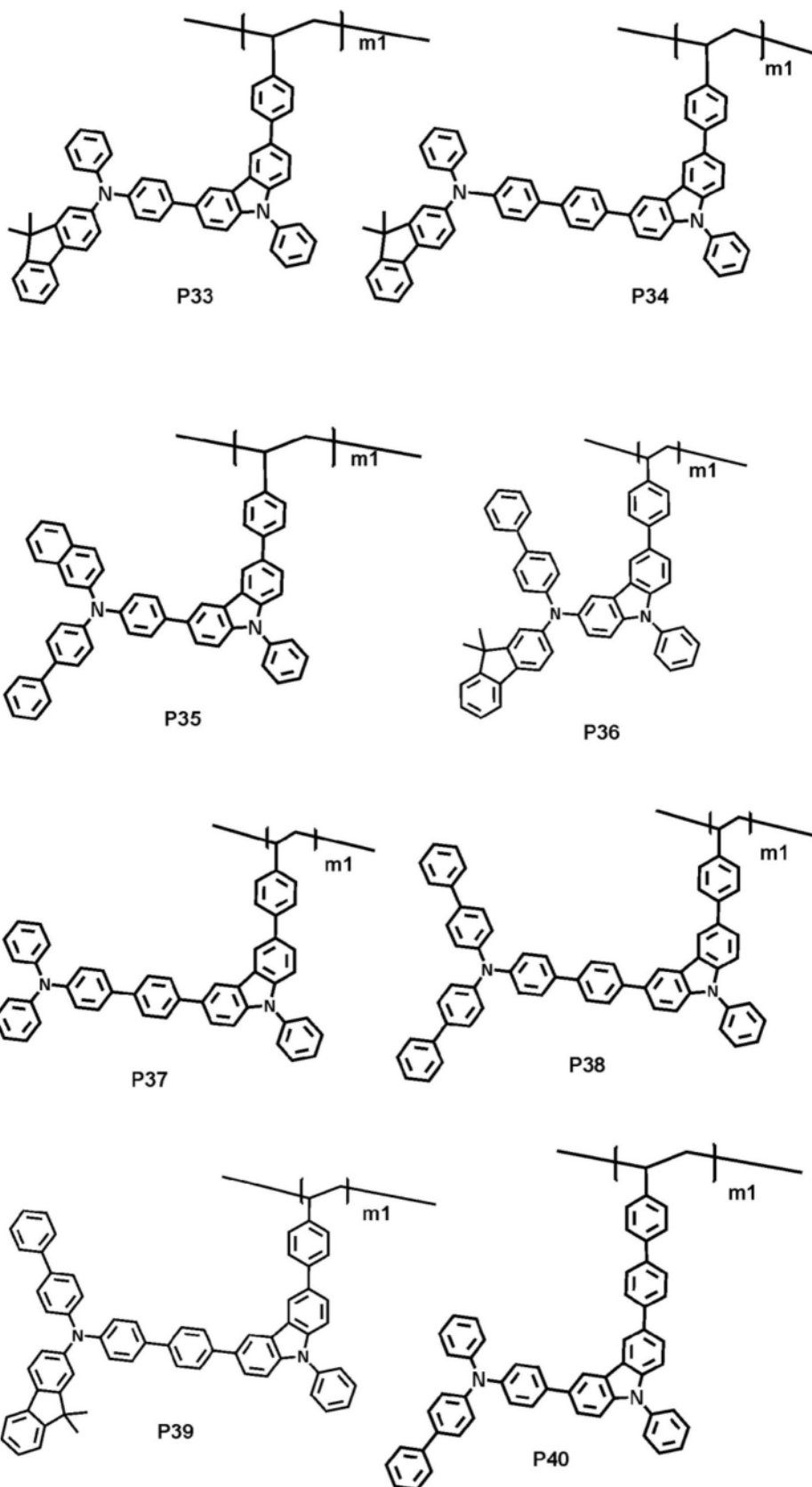


P8



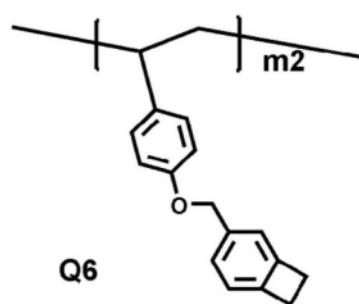
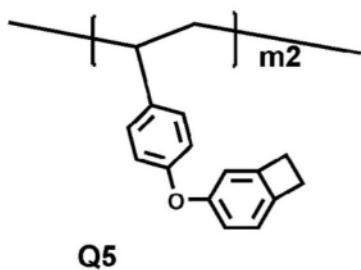
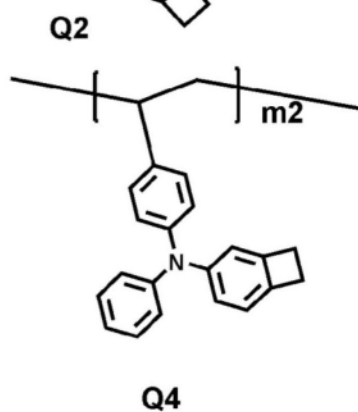
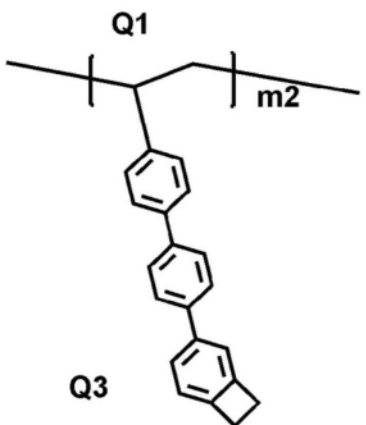
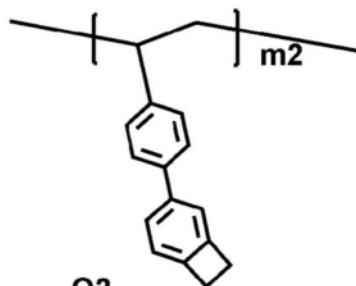
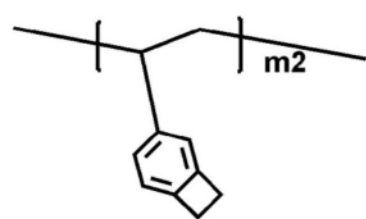






在所述结构中, m_1 为摩尔分数且 $0.5 < m_1 < 0.99$ 。

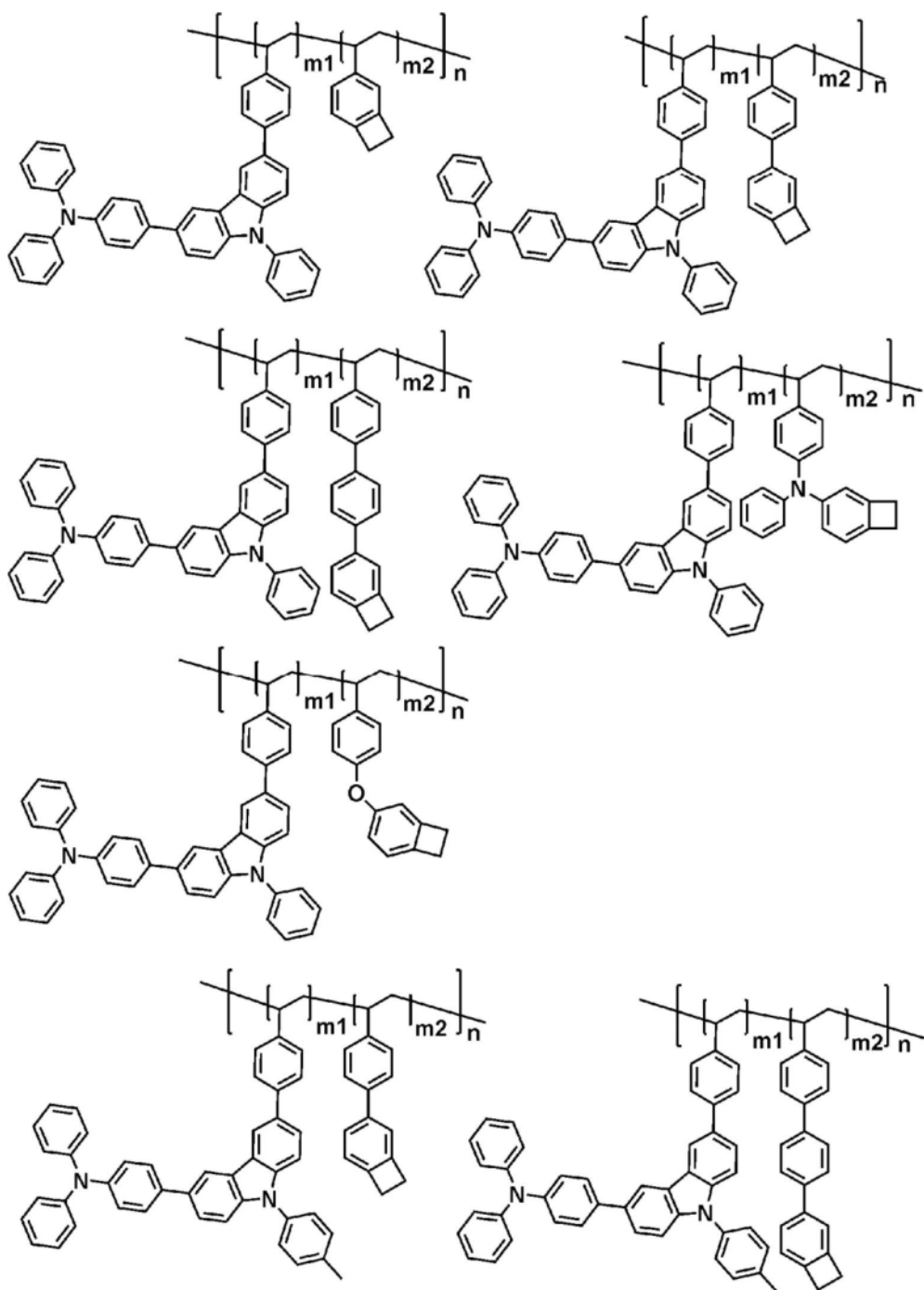
6. 根据权利要求1所述的聚合物, 其中由式2表示的所述第二单元由以下结构中的任一者表示:

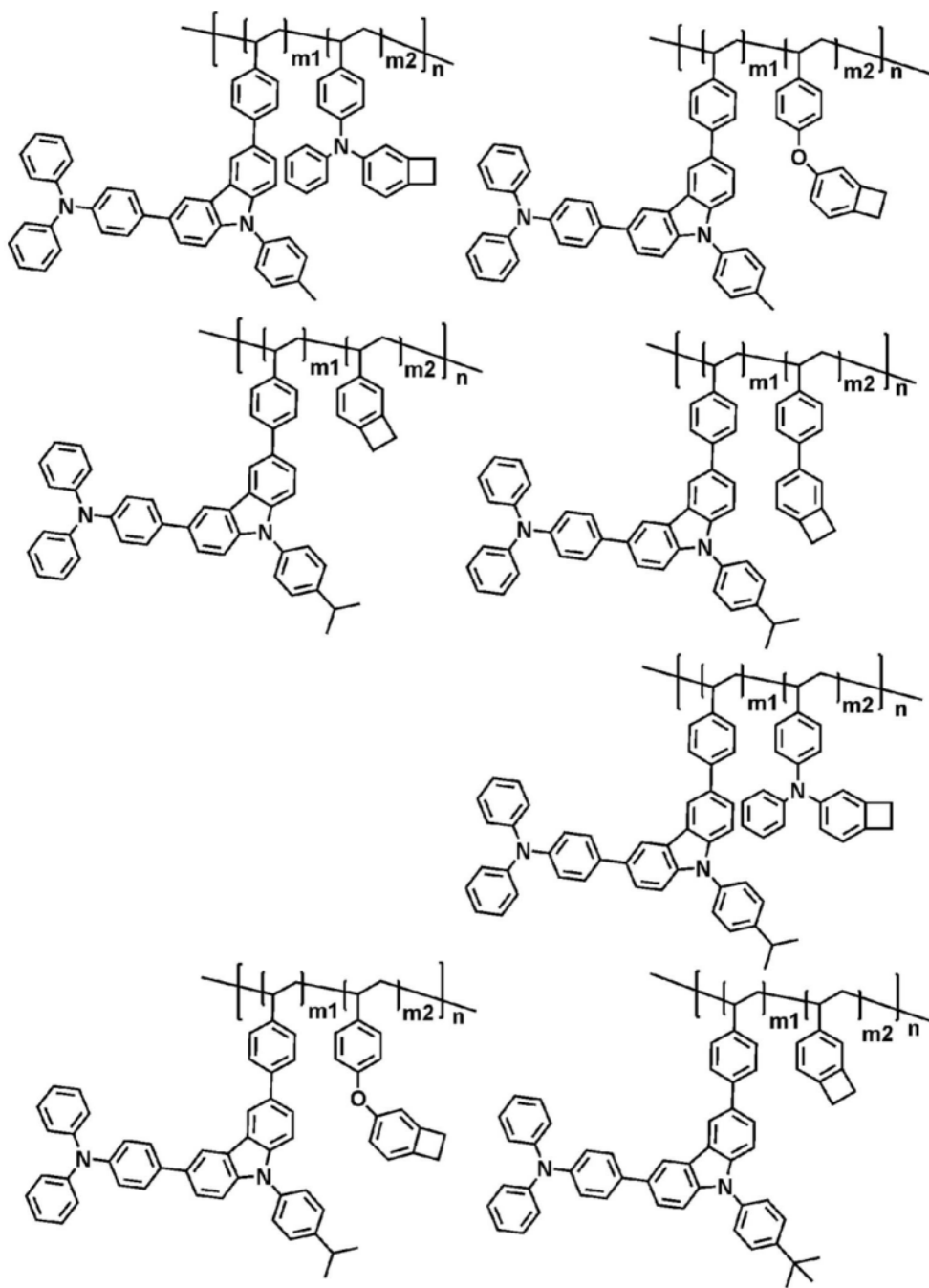


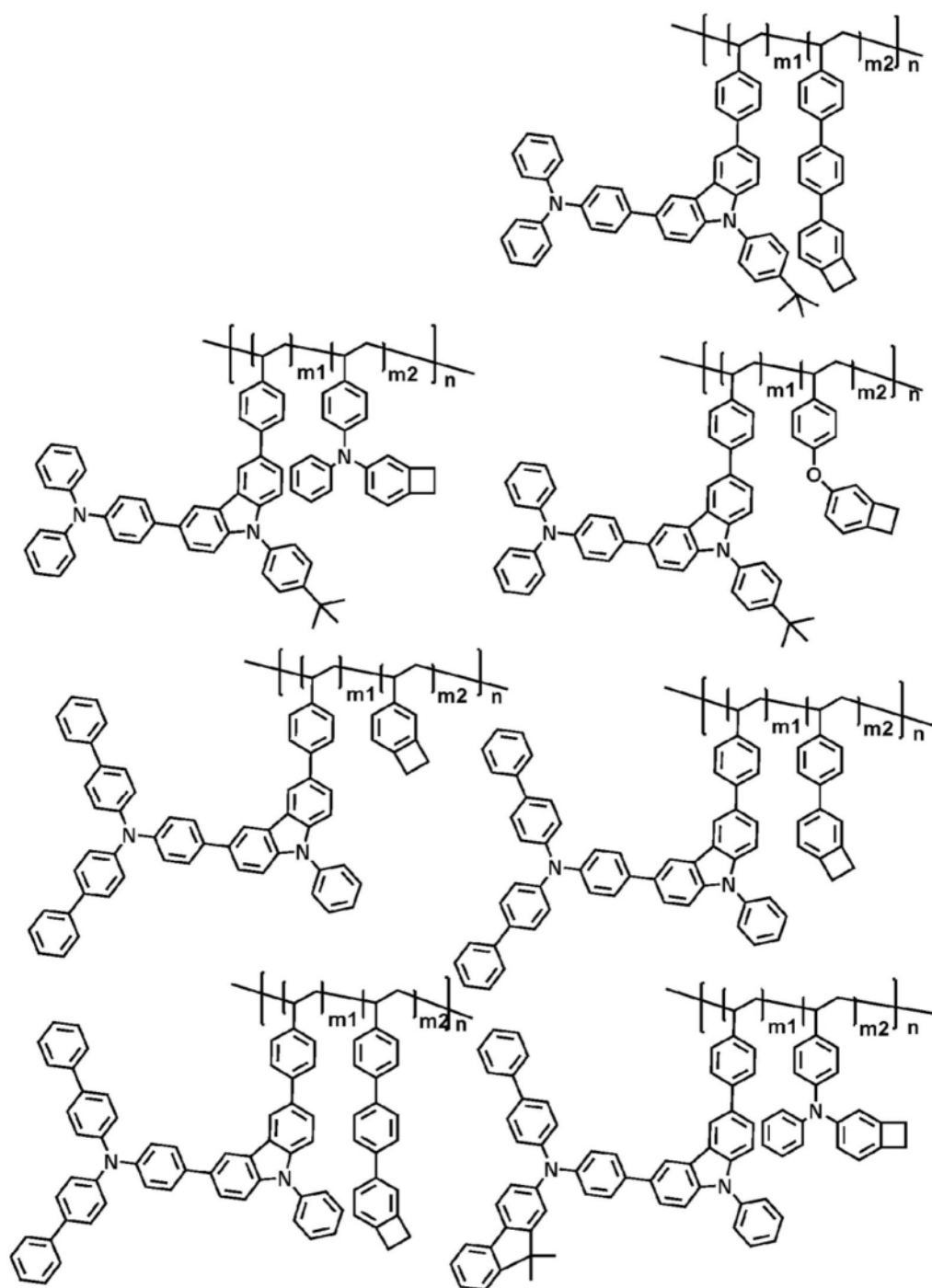
在所述结构中，

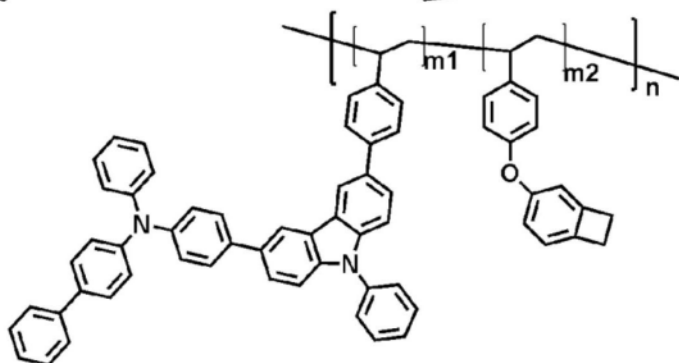
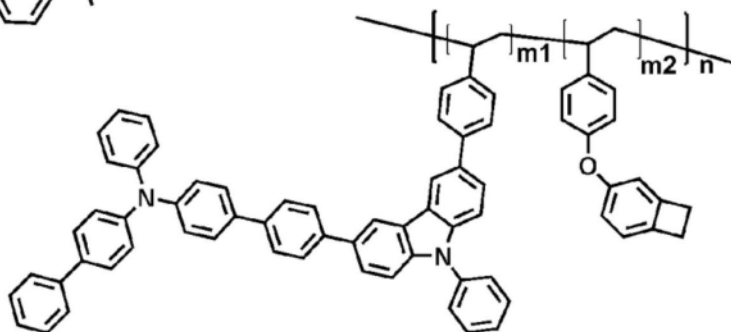
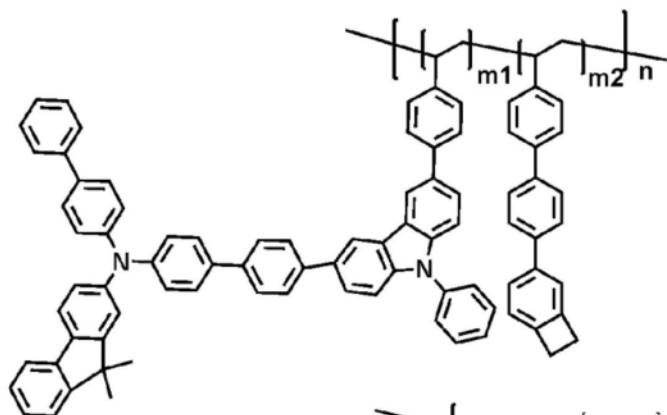
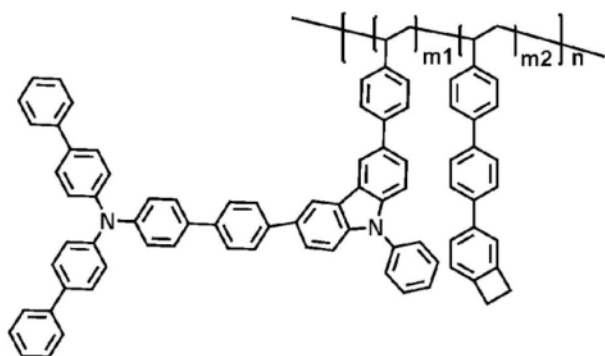
m_2 为摩尔分数且 $0.01 < m_2 < 0.5$ 。

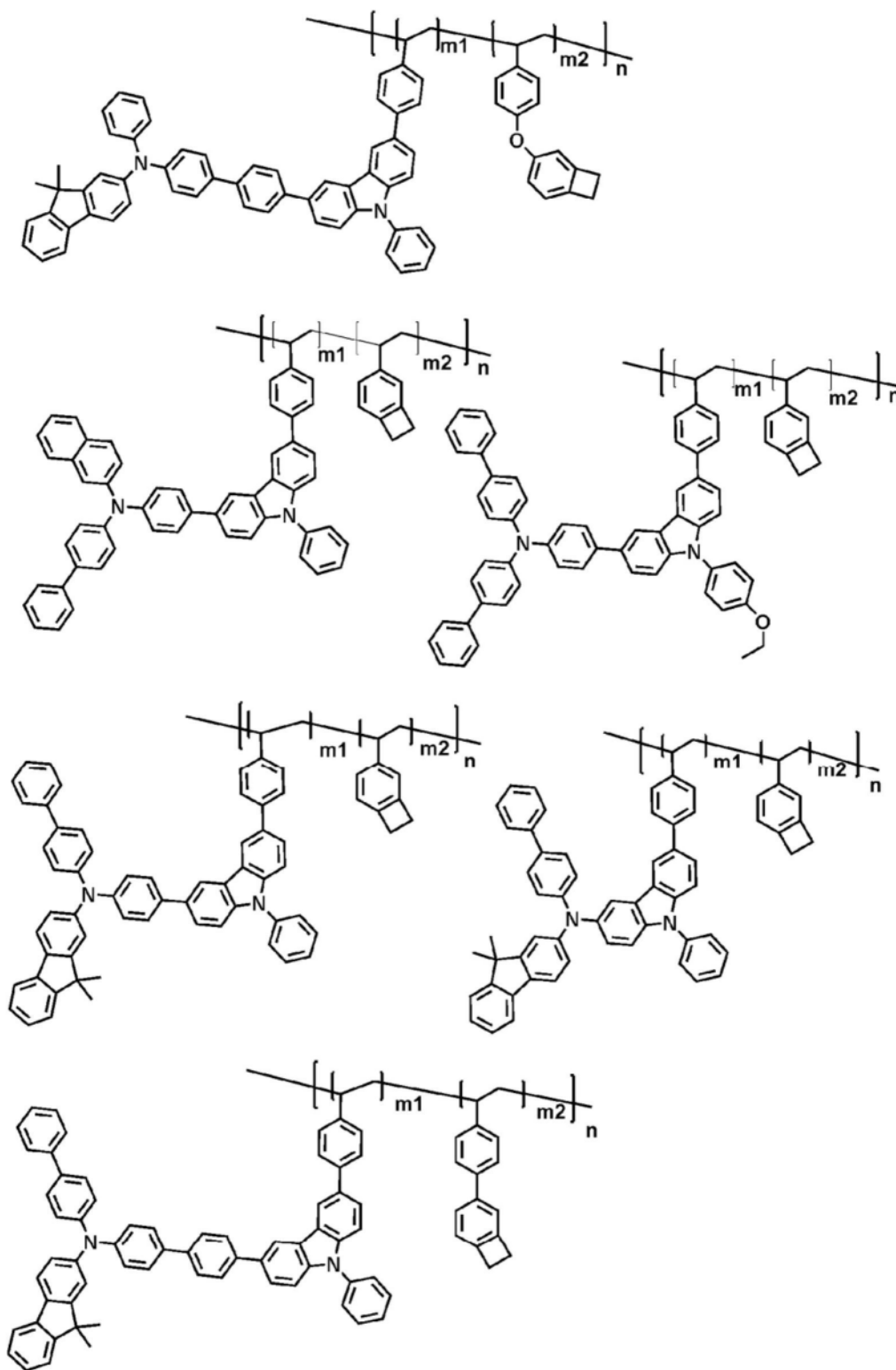
7. 根据权利要求1所述的聚合物，其中包含由式103表示的所述第一单元和由式2表示的所述第二单元的聚合物为选自以下结构的任一者：











在所述结构中，

m_1 为摩尔分数且 $0.5 < m_1 < 0.99$ ，

m_2 为摩尔分数且 $0.01 < m_2 < 0.5$ ，

$m_1 + m_2 \leq 1$ ，以及 n 为单元的重复数，并且为1至10,000的整数。

8. 根据权利要求1所述的聚合物，其中所述聚合物的数均分子量为5,000g/mol至1,000,000g/mol。

9. 一种涂覆组合物, 包含根据权利要求1至8中任一项所述的聚合物。
10. 根据权利要求9所述的涂覆组合物, 还包含:
p掺杂材料。
11. 一种有机发光器件, 包括:
第一电极;
设置成面向所述第一电极的第二电极; 和
设置在所述第一电极与所述第二电极之间的具有一个或更多个层的有机材料层,
其中所述有机材料层的一个或更多个层包含根据权利要求9所述的涂覆组合物的固化产物。
12. 根据权利要求11所述的有机发光器件, 其中所述涂覆组合物的固化产物处于其中所述涂覆组合物通过热处理或光处理而固化的状态。
13. 根据权利要求11所述的有机发光器件, 其中包含所述涂覆组合物的固化产物的所述有机材料层为空穴传输层、空穴注入层、或同时传输和注入空穴的层。
14. 根据权利要求11所述的有机发光器件, 其中包含所述涂覆组合物的固化产物的所述有机材料层包括发光层, 并且所述发光层包含所述涂覆组合物的固化产物。

聚合物、包含其的涂覆组合物和使用其的有机发光元件

技术领域

[0001] 本申请要求于2018年2月28日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请第10-2018-0024565号的优先权和权益,其全部内容通过引用并入本文。

[0002] 本说明书涉及聚合物、包含其的涂覆组合物和通过使用其形成的有机发光器件。

背景技术

[0003] 有机发光现象是通过特定有机分子的内部过程将电流转换为可见光的实例之一。有机发光现象的原理如下。当有机材料层设置在阳极与阴极之间时,如果在两个电极之间施加电流,则电子和空穴分别从阴极和阳极注入有机材料层。注入有机材料层的电子和空穴复合以形成激子,并且激子再次落至基态而发光。利用该原理的有机电致发光器件通常可以由阴极、阳极和设置在其间的有机材料层(例如,包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层的有机材料层)构成。

[0004] 有机发光器件中使用的材料大部分是纯有机材料或者其中有机材料和金属形成配合物的配合物化合物,并且根据其用途可以被分为空穴注入材料、空穴传输材料、发光材料、电子传输材料、电子注入材料等。在本文中,通常使用具有p型特性的有机材料(即,容易被氧化并且在氧化期间具有电化学稳定状态的有机材料)作为空穴注入材料或空穴传输材料。同时,通常使用具有n型特性的有机材料(即,容易被还原并且在还原期间具有电化学稳定状态的有机材料)作为电子注入材料或电子传输材料。作为发光材料,具有p型特性和n型特性二者的材料(即,在氧化态和还原态二者下均具有稳定形式的材料)是优选的,并且具有当形成激子时将激子转换为光的高发光效率的材料是优选的。

[0005] 除了以上提及的那些之外,优选地,有机发光器件中使用的材料另外具有以下特性。

[0006] 首先,优选地,有机发光器件中使用的材料具有优异的热稳定性。这是因为由有机发光器件中电荷的移动而产生焦耳热。由于目前主要用作空穴传输层材料的N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺(NPB)具有100℃或更低的玻璃化转变温度值,因此存在难以在需要高电流的有机发光器件中使用该材料的问题。

[0007] 其次,为了获得能够在低电压下驱动的高效率有机发光器件,需要使注入有机发光器件的空穴或电子顺利地传输至发光层,同时,需要使注入的空穴和电子不离开发光层。为此目的,有机发光器件中使用的材料需要具有适当的带隙和适当的最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital,HOMO)或最低未占分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital,LUMO)能级。由于目前用作通过溶液施加方法制造的有机发光器件中的空穴传输材料的聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)掺杂:聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)具有比用作发光层材料的有机材料的LUMO能级低的LUMO能级,因此难以制造具有高效率 and 长使用寿命的有机发光器件。

[0008] 此外,有机发光器件中使用的材料需要具有优异的化学稳定性、优异的电荷迁移率、优异的与电极或相邻层的界面特性等。即,有机发光器件中使用的材料需要使由水分或

氧引起的变形最小化。此外,通过具有适当的空穴或电子迁移率以使有机发光器件的发光层中的空穴和电子的密度之间得以平衡,有机发光器件中使用的材料需要使激子能够最大化地形成。此外,为了器件的稳定性,有机发光器件中使用的材料需要使与包含金属或金属氧化物的电极的界面能够得以改善。

[0009] 除了以上提及的那些之外,用于溶液法的在有机发光器件中使用的材料需要另外具有以下特性。

[0010] 首先,有机发光器件中使用的材料需要形成可储存的均匀溶液。由于用于沉积法的商品化材料具有良好的结晶度,使得材料无法很好地溶解在溶液中,或者即使该材料形成溶液其晶体也容易形成,很有可能随着储存时间,溶液的浓度梯度改变,或者形成有缺陷的器件。

[0011] 其次,其中进行溶液法的层需要对其他层具有耐溶剂性和耐材料性。为此目的,能够在引入固化基团和施加溶液之后通过热处理或紫外线 (UV) 照射在基底上形成自交联聚合物的材料如N4,N4'-二(萘-1-基)-N4,N4'-双(4-乙烯基苯基)联苯基-4,4'-二胺(VNPB),或者能够形成在接下来的过程中具有足够的耐性的聚合物的材料是优选的,并且能够本身具有耐溶剂性的材料如六氮杂苯并菲六腈(HATCN)也是优选的。由于有机发光器件(OLED)中通常使用的基于芳基胺的单分子本身在任何情况下在接下来的过程中都不具有耐溶剂性,因此需要向用于溶液法的可以在OLED中使用的基于芳基胺的单分子化合物中引入固化基团。

[0012] 因此,本领域中需要开发具有前述要求的有机材料。

发明内容

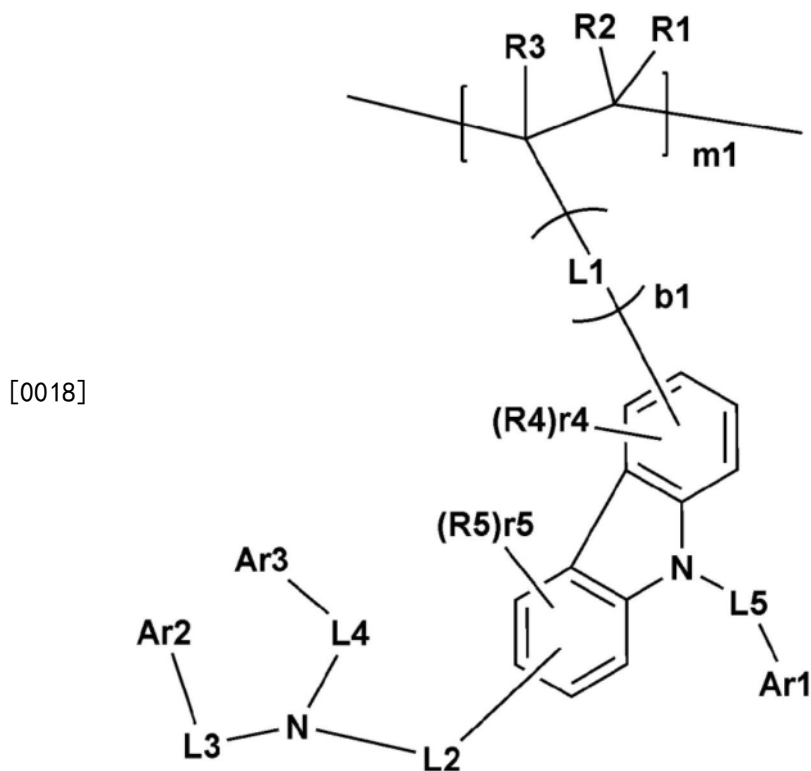
[0013] 技术问题

[0014] 本说明书致力于提供聚合物、包含其的涂覆组合物和通过使用其形成的有机发光器件。

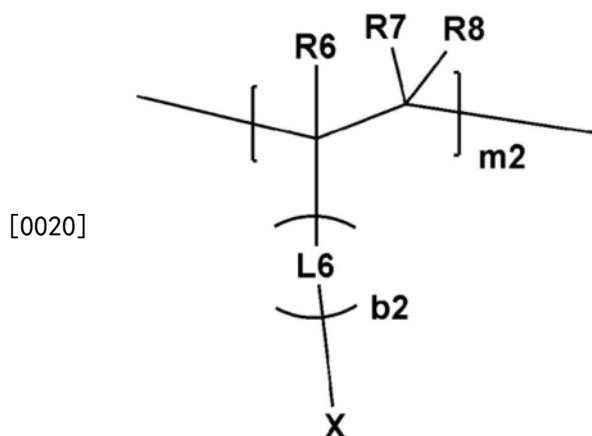
[0015] 技术方案

[0016] 本说明书提供了聚合物,其包含:由下式1表示的第一单元;和由下式2表示的第二单元。

[0017] [式1]



[0019] [式2]



[0021] 在式1和式2中，

[0022] L1至L6彼此相同或不同，并且各自独立地为直接键；-O-；经取代或未经取代的亚烷基；经取代或未经取代的亚芳基；经取代或未经取代的二价胺基；或者经取代或未经取代的亚杂芳基，

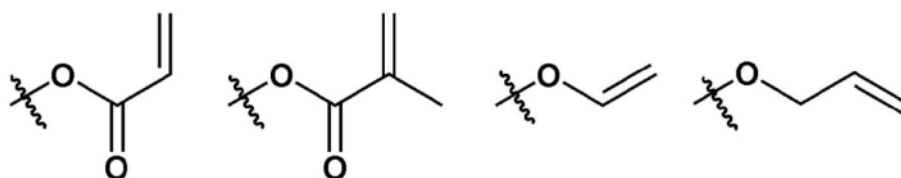
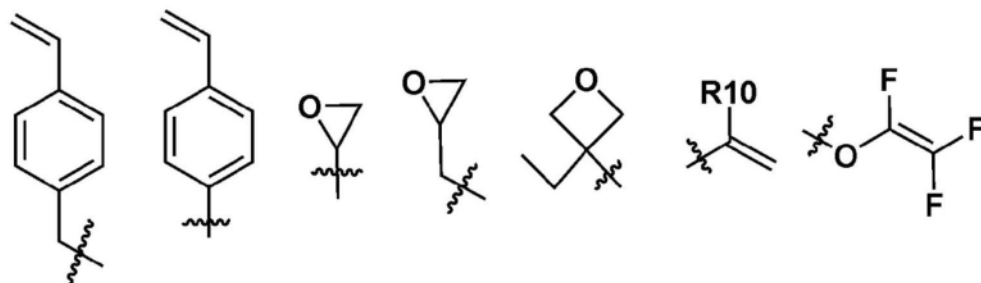
[0023] b1和b2各自为1至10的整数，

[0024] 当b1和b2各自为2或更大时，两个或更多个L1和L6各自彼此相同或不同，

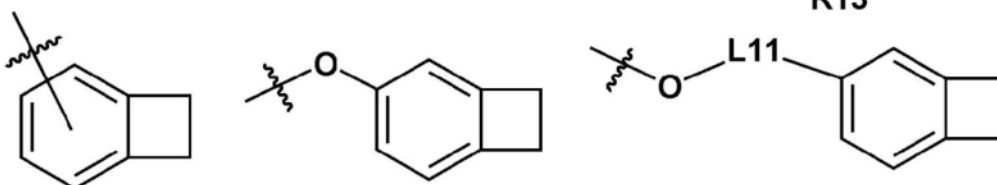
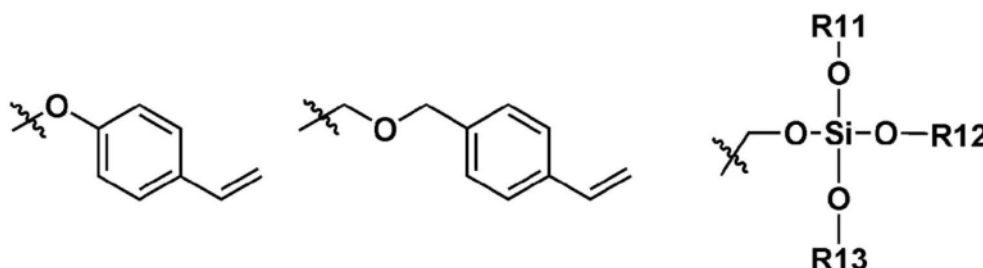
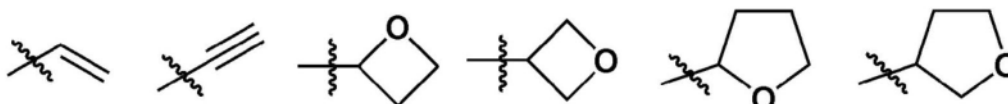
[0025] Ar1至Ar3彼此相同或不同，并且各自独立地为经取代或未经取代的烷基；经取代或未经取代的烷氧基；经取代或未经取代的芳氧基；经取代或未经取代的芳基；或者经取代或未经取代的杂环基，

[0026] R1至R8彼此相同或不同，并且各自独立地为氢；氘；卤素基团；羟基；腈基；经取代或未经取代的烷基；经取代或未经取代的环烷基；经取代或未经取代的芳基；或者经取代或未经取代的杂环基，

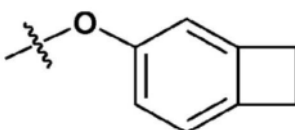
- [0027] r_4 和 r_5 各自为1至3的整数，
 [0028] 当 r_4 和 r_5 各自为2或更大时，两个或更多个 R_4 和 R_5 各自彼此相同或不同，
 [0029] m_1 为摩尔分数且 $0 < m_1 < 1$ ，
 [0030] m_2 为摩尔分数且 $0 < m_2 < 1$ ，
 [0031] $m_1 + m_2 \leq 1$ ，
 [0032] X为选自以下结构的任一者，



[0033]



- [0034] 在所述结构中，
 [0035] L11为经取代或未经取代的亚烷基；或者经取代或未经取代的亚芳基，
 [0036] R_{10} 至 R_{13} 彼此相同或不同，并且各自独立地为氢；或者经取代或未经取代的具有1至6个碳原子的烷基，以及

- [0037] 当X为  时， b_2 为1至3的整数。

- [0038] 此外，本说明书提供了包含所述聚合物的涂覆组合物。
 [0039] 此外，本说明书提供了有机发光器件，其包括：第一电极；设置成面向第一电极的

第二电极;和设置在第一电极与第二电极之间的具有一个或更多个层的有机材料层,其中有机材料层的一个或更多个层包含涂覆组合物的固化产物。

[0040] 有益效果

[0041] 通过使用根据本说明书的一个示例性实施方案的聚合物形成的有机材料层在通过热和光固化之后具有优异的热稳定性和光学稳定性,并且对其他溶剂不具有溶解性,使得可以通过另外的溶液法在形成的膜上进行堆叠成膜过程。

[0042] 此外,使用根据本说明书的一个示例性实施方案的聚合物作为用于有机发光器件的有机材料层的材料,使得可以降低有机发光器件的驱动电压。

[0043] 此外,使用根据本说明书的一个示例性实施方案的聚合物作为用于有机发光器件的有机材料层的材料,使得可以改善光效率。

[0044] 此外,使用根据本说明书的一个示例性实施方案的聚合物作为用于有机发光器件的有机材料层的材料,使得可以改善器件的使用寿命特性。

附图说明

[0045] 图1示出了根据本说明书的一个示例性实施方案的有机发光器件的实例。

[0046] 101:基底

[0047] 201:阳极

[0048] 301:空穴注入层

[0049] 401:空穴传输层

[0050] 501:发光层

[0051] 601:同时注入和传输电子的层

[0052] 701:阴极

具体实施方式

[0053] 在下文中,将更详细地描述本说明书。

[0054] 本说明书提供了聚合物,其包含:由式1表示的第一单元;和由式2表示的第二单元。

[0055] 在本说明书的一个示例性实施方案中,包含由式1表示的第一单元的聚合物为无规聚合物或嵌段聚合物。

[0056] 在本说明书的一个示例性实施方案中,包含由式2表示的第二单元的聚合物为无规聚合物或嵌段聚合物。

[0057] 在本说明书的一个示例性实施方案中,由式1表示的第一单元和由式2表示的第二单元可以构成无规聚合物。

[0058] 在本说明书中,“单元”意指其中在聚合物中包含且重复单体的结构,以及其中单体通过聚合键合到聚合物中的结构。

[0059] 在本说明书中,“包含单元”意指在聚合物中在主链中包含单元。

[0060] 在本说明书中,“单体”意指作为构成聚合物的单元的单体或单元体(unit body)。

[0061] 在本说明书的一个示例性实施方案中,由式1表示的第一单元对有机溶剂具有优异的溶解性。因此,当包含由式1表示的第一单元的聚合物用于有机发光器件中的空穴传输

层或空穴注入层时,容易应用溶液法,并且所制造的空穴传输层或空穴注入层的均匀性、表面特性等也是优异的,使得可以改善器件的性能和使用寿命特性。

[0062] 在本说明书的一个示例性实施方案中,由式2表示的第二单元衍生自具有固化基团和乙烯基的化合物。不包含另外的固化基团的聚合物具有聚合物无法表现出足够的耐溶剂性的缺点。然而,根据本说明书的由式2表示的第二单元由于另外的固化基团而可以通过热处理形成交联键,并且具有表现出足够的耐溶剂性的效果。

[0063] 在本说明书中,“固化基团”可以意指通过暴露于热和/或光而使化合物交联的反应性取代基。当通过热处理或光照射使碳-碳多重键和环状结构分解而产生的自由基彼此连接时,可以产生交联。

[0064] 在本说明书中,当一个构件设置在另一构件“上”时,这不仅包括其中一个构件与另一构件接触的情况,而且还包括其中在这两个构件之间存在又一构件的情况。

[0065] 在本说明书中,当一个部分“包括”一个构成要素时,除非另外具体描述,否则这并不意指排除另外的构成要素,而是意指还可以包括另外的构成要素。

[0066] 本说明书中的取代基的实例将在以下描述,但不限于此。

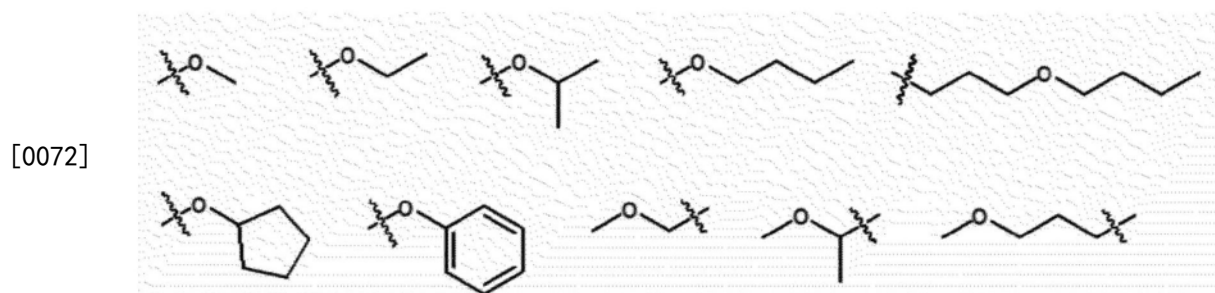
[0067] 在本说明书中,  意指连接的部分。

[0068] 术语“取代”意指与化合物的碳原子键合的氢原子变为另外的取代基,并且待取代的位置没有限制,只要该位置是氢原子被取代的位置(即取代基可以取代的位置)即可,并且当两个或更多个取代时,两个或更多个取代基可以彼此相同或不同。

[0069] 在本说明书中,术语“经取代或未经取代的”意指经选自以下的一个或两个或更多个取代基取代:氘;卤素基团;腈基;烷基;环烷基;胺基;甲硅烷基;氧化膦基;芳基;和包含N、O、S、Se和Si原子中的一者或更多者的杂芳基,经以上所例示的取代基中的两个或更多个取代基连接的取代基取代,或者不具有取代基。

[0070] 在本说明书中,卤素基团的实例包括氟、氯、溴或碘。

[0071] 在本说明书中,对于醚基,醚基的氧可以经具有1至30个碳原子的直链、支化或环状烷基,或者具有6至30个碳原子的芳基取代。具体地,醚基可以为具有以下结构式的化合物,但不限于此。



[0073] 在本说明书中,烷氧基可以为直链、支化或环状的。烷氧基的碳原子数没有特别限制,但优选为1至20。其具体实例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、异丙基氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、仲丁氧基、正戊氧基、新戊氧基、异戊氧基、正己氧基、3,3-二甲基丁氧基、2-乙基丁氧基、正辛氧基、正壬氧基、正癸氧基、苄氧基、对甲基苄氧基等,但不限于此。

[0074] 在本说明书中,芳氧基的实例包括苯氧基、对甲苯氧基、间甲苯氧基、3,5-二甲基-苯氧基、2,4,6-三甲基苯氧基、对叔丁基苯氧基、3-联苯氧基、4-联苯氧基、1-萘氧基、2-萘氧基、4-甲基-1-萘氧基、5-甲基-2-萘氧基、1-蒎氧基、2-蒎氧基、9-蒎氧基、1-菲氧基、3-菲氧基、9-菲氧基等,但不限于此。

[0075] 在本说明书中,烷基可以为直链或支链的,并且其碳原子数没有特别限制,但优选为1至50,并且更优选为1至30。其具体实例包括甲基、乙基、丙基、正丙基、异丙基、丁基、正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基、1-甲基-丁基、1-乙基-丁基、戊基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、己基、正己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、4-甲基-2-戊基、3,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、庚基、正庚基、1-甲基己基、环戊基甲基、环己基甲基、辛基、正辛基、叔辛基、1-甲基庚基、2-乙基己基、2-丙基戊基、正壬基、2,2-二甲基庚基、1-乙基-丙基、1,1-二甲基-丙基、异己基、4-甲基己基、5-甲基己基等,但不限于此。

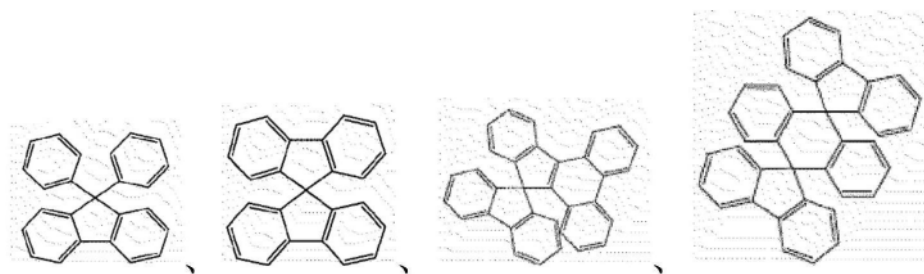
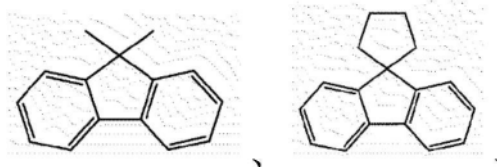
[0076] 在本说明书中,环烷基没有特别限制,但优选具有3至60个碳原子,并且更优选具有3至30个碳原子。其具体实例包括环丙基、环丁基、环戊基、3-甲基环戊基、2,3-二甲基环戊基、环己基、3-甲基环己基、4-甲基环己基、2,3-二甲基环己基、3,4,5-三甲基环己基、4-叔丁基环己基、环庚基、环辛基等,但不限于此。

[0077] 在本说明书中,当芳基为单环芳基时,其碳原子数没有特别限制,但优选为6至50,并且更优选为6至30。单环芳基的具体实例包括苯基、联苯基、三联苯基、四联苯基等,但不限于此。

[0078] 当芳基为多环芳基时,其碳原子数没有特别限制,但优选为10至50,并且更优选为10至30。多环芳基的具体实例包括萘基、蒎基、菲基、芘基、**花**基、三苯基、**蒽**基、芴基等,但不限于此。

[0079] 在本说明书中,芴基可以被取代,并且相邻取代基可以彼此键合以形成环。

[0080] 当芴基被取代时,取代基可以为



等,但不限于此。

[0081] 在本说明书中,杂环基包含N、O、S、Si和Se中的一者或更多者作为杂原子,并且其碳原子数没有特别限制,但优选为2至60,并且更优选为2至30。杂环基的实例包括噻吩基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、噻唑基、**噁**唑基、**噁**二唑基、三唑基、吡啶基、联吡啶基、嘧啶基、三嗪基、吡啶基、哒嗪基、吡嗪基、喹啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、酞嗪基、蝶啶基、吡啶并嘧啶基、吡啶并吡嗪基、吡嗪并吡嗪基、异喹啉基、吲哚基、吡啶并吲哚基、茚并嘧啶基(5H-茚并嘧啶基)、呋唑基、苯并**噁**唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并呋唑基、苯并噻吩基、二苯并

噻吩基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、菲咯啉基、噻唑基、异噻唑基、噻二唑基、噻二唑基等,但不限于此。

[0082] 在本说明书中,杂芳基可以选自杂环基的实例,不同之处在于杂芳基为芳族的,但不限于此。

[0083] 在本说明书中,亚烷基意指在烷基中具有两个键合位置的基团,即二价基团。烷基的上述描述可以应用于亚烷基,不同之处在于亚烷基为二价的。

[0084] 在本说明书中,亚芳基意指在芳基中具有两个键合位置的基团,即二价基团。芳基的上述描述可以应用于亚芳基,不同之处在于亚芳基为二价的。

[0085] 在本说明书中,亚杂芳基意指在杂芳基中具有两个键合位置的基团,即二价基团。杂芳基的上述描述可以应用于亚杂芳基,不同之处在于亚杂芳基为二价的。

[0086] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L1至L6彼此相同或不同,并且各自独立地为直接键;-O-;经取代或未经取代的亚烷基;经取代或未经取代的亚芳基;经取代或未经取代的二价胺基;或者经取代或未经取代的亚杂芳基。

[0087] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L1至L6彼此相同或不同,并且各自独立地为经取代或未经取代的具有6至30个碳原子的亚芳基。

[0088] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L1至L6彼此相同或不同,并且各自独立地为经取代或未经取代的亚苯基;经取代或未经取代的亚联苯基;经取代或未经取代的亚萘基;或者经取代或未经取代的亚蒽基。

[0089] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L1为经取代或未经取代的具有6至30个碳原子的亚芳基。

[0090] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L1为经取代或未经取代的亚苯基、经取代或未经取代的亚联苯基、经取代或未经取代的亚萘基、或者经取代或未经取代的亚蒽基。

[0091] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L1为亚苯基或亚联苯基。

[0092] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L1为亚苯基。

[0093] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L2为直接键。

[0094] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L2为经取代或未经取代的具有6至30个碳原子的亚芳基。

[0095] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L2为经取代或未经取代的亚苯基、经取代或未经取代的亚联苯基、经取代或未经取代的亚萘基、或者经取代或未经取代的亚蒽基。

[0096] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L2为亚苯基或亚联苯基。

[0097] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L3和L4彼此相同或不同,并且各自独立地为经取代或未经取代的具有6至30个碳原子的亚芳基。

[0098] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L3和L4彼此相同或不同,并且各自独立地为经取代或未经取代的亚苯基、经取代或未经取代的亚联苯基、经取代或未经取代的亚萘基、或者经取代或未经取代的亚蒽基。

[0099] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L3为直接键。

[0100] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L3为亚苯基。

[0101] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L4为直接键。

[0102] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L4为亚苯基。

- [0103] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L5为直接键。
- [0104] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L5为经取代或未经取代的具有6至30个碳原子的亚芳基。
- [0105] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L5为亚苯基。
- [0106] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L6为直接键。
- [0107] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L6为经取代或未经取代的具有6至30个碳原子的亚芳基。
- [0108] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L6为亚苯基。
- [0109] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L6为亚联苯基。
- [0110] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L6为经取代或未经取代的二价胺基。
- [0111] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L6为未经取代或经芳基取代的二价胺基。
- [0112] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L6为未经取代或经苯基取代的二价胺基。
- [0113] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L6为-O-。
- [0114] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L6为经取代或未经取代的具有1至20个碳原子的亚烷基。
- [0115] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L6为经取代或未经取代的具有1至10个碳原子的亚烷基。
- [0116] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L6为亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、或亚己基。
- [0117] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L6为亚甲基。
- [0118] 在本说明书的一个示例性实施方案中,(L6) b2为直接键;亚甲基;亚乙基;亚苯基-O-亚己基;亚苯基-亚甲基;经亚苯基-苯基取代的二价胺基;经苯基取代的二价胺基;亚苯基;或亚联苯基。
- [0119] 亚苯基-亚甲基为其中亚苯基和亚甲基连接的基团。亚苯基-O-亚己基为其中亚苯基、-O-和亚己基顺序连接的基团。经亚苯基-苯基取代的二价胺基为其中经亚苯基和苯基取代的二价胺基连接的基团。
- [0120] 在本说明书的一个示例性实施方案中,b1和b2各自为1至10的整数,并且当b1和b2各自为2或更大时,两个或更多个L1和L6各自彼此相同或不同。
- [0121] 在本说明书的一个示例性实施方案中,b2为1至5的整数。
- [0122] 在本说明书的一个示例性实施方案中,b2为1至3的整数。
- [0123] 在本说明书的一个示例性实施方案中,b2为1或2。
- [0124] 在本说明书的一个示例性实施方案中,Ar1至Ar3彼此相同或不同,并且各自独立地为经取代或未经取代的烷基;经取代或未经取代的烷氧基;经取代或未经取代的芳氧基;经取代或未经取代的芳基;或者经取代或未经取代的杂环基。
- [0125] 在本说明书的一个示例性实施方案中,Ar1为未经取代或者经选自烷基;烷氧基;芳氧基;芳基;和杂环基的一个或更多个取代基或者通过使选自以上基团的两个或更多个取代基连接而形成的取代基取代的具有6至30个碳原子的芳基。
- [0126] 在本说明书的一个示例性实施方案中,Ar1为未经取代或者经选自具有1至10个碳原子的烷基;具有1至10个碳原子的烷氧基;具有6至30个碳原子的芳氧基;具有6至30个碳

原子的芳基;和具有2至30个碳原子的杂环基的一个或多个取代基或者通过使选自以上基团的两个或多个取代基连接而形成的取代基取代的具有6至30个碳原子的芳基。

[0127] 在本说明书的一个示例性实施方案中,Ar1为经取代或未经取代的具有1至30个碳原子的烷基。

[0128] 在本说明书的一个示例性实施方案中,Ar1为甲基、乙基、异丙基、或叔丁基。

[0129] 在本说明书的一个示例性实施方案中,Ar1为经取代或未经取代的具有1至20个碳原子的烷氧基。

[0130] 在本说明书的一个示例性实施方案中,Ar1为甲氧基。

[0131] 在本说明书的一个示例性实施方案中,Ar1为乙氧基。

[0132] 在本说明书的一个示例性实施方案中,Ar1为异丙氧基。

[0133] 在本说明书的一个示例性实施方案中,Ar1为叔丁氧基。

[0134] 在本说明书的一个示例性实施方案中,Ar1为经取代或未经取代的具有6至30个碳原子的芳基。

[0135] 在本说明书的一个示例性实施方案中,Ar1为经取代或未经取代的苯基、经取代或未经取代的联苯基、经取代或未经取代的萘基、或者经取代或未经取代的茚基。

[0136] 在本说明书的一个示例性实施方案中,Ar1为苯基。

[0137] 在本说明书的一个示例性实施方案中,Ar2和Ar3彼此相同或不同,并且各自独立地为经取代或未经取代的具有6至30个碳原子的芳基。

[0138] 在本说明书的一个示例性实施方案中,Ar2和Ar3彼此相同或不同,并且各自独立地为经取代或未经取代的苯基、经取代或未经取代的联苯基、经取代或未经取代的三联苯基、经取代或未经取代的萘基、经取代或未经取代的菲基、或者经取代或未经取代的茚基。

[0139] 在本说明书的一个示例性实施方案中,Ar2为苯基、联苯基、或萘基。

[0140] 在本说明书的一个示例性实施方案中,Ar2为经烷基取代的茚基。

[0141] 在本说明书的一个示例性实施方案中,Ar2为经甲基取代的茚基。

[0142] 在本说明书的一个示例性实施方案中,Ar3为苯基、联苯基、或萘基。

[0143] 在本说明书的一个示例性实施方案中,Ar3为经烷基取代的茚基。

[0144] 在本说明书的一个示例性实施方案中,Ar3为经甲基取代的茚基。

[0145] 在本说明书的一个示例性实施方案中,R1至R8彼此相同或不同,并且各自独立地为氢;氘;卤素基团;羟基;腈基;经取代或未经取代的烷基;经取代或未经取代的环烷基;经取代或未经取代的芳基;或者经取代或未经取代的杂环基。

[0146] 在本说明书的一个示例性实施方案中,R1至R8各自为氢。

[0147] 在本说明书的一个示例性实施方案中,r4和r5各自为1至3的整数,并且当r4和r5各自为2或更大时,两个或多个R4和R5各自彼此相同或不同。

[0148] 在本说明书的一个示例性实施方案中,m1为摩尔分数且 $0 < m1 < 1$,m2为摩尔分数且 $0 < m2 < 1$,以及 $m1 + m2 \leq 1$ 。

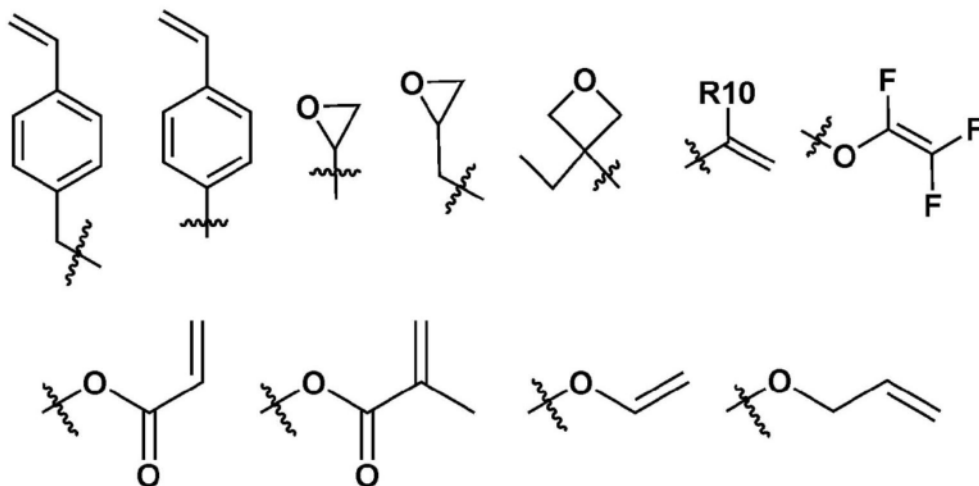
[0149] 在本说明书的一个示例性实施方案中,m1为 $0.01 < m1 < 0.99$,m2为 $0.01 < m2 < 0.59$ 。

[0150] 在本说明书的一个示例性实施方案中,m1为 $0.5 < m1 < 0.99$,m2为 $0.01 < m2 < 0.5$ 。

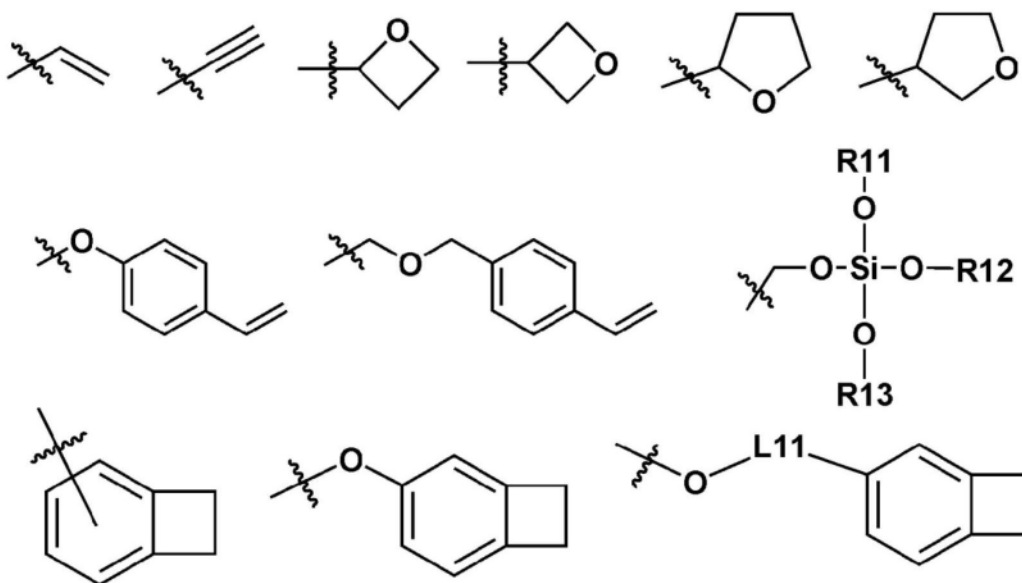
[0151] 在本说明书的一个示例性实施方案中, $m1 > m2$ 。

[0152] 在本说明书的一个示例性实施方案中, $m1 + m2$ 为1。

[0153] 在本说明书的一个示例性实施方案中,X可以为选自以下结构的任一者。



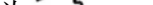
[0154]



[0155] 在所述结构中，

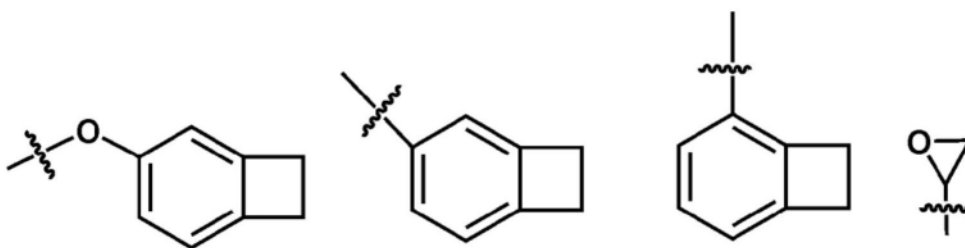
[0156] L11为经取代或未经取代的亚烷基;或者经取代或未经取代的亚芳基,以及

[0157] R10至R13彼此相同或不同,并且各自独立地为氢;或者经取代或未经取代的具有1至6个碳原子的烷基。

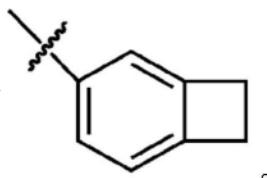
[0158] 在本说明书的一个示例性实施方案中,当X为  时, b2为1至3的整数。

[0159] 在本说明书的一个示例性实施方案中,X选自以下结构。

[0160]



[0161] 在本说明书的一个示例性实施方案中,X为



[0162] 在本说明书的一个示例性实施方案中,X为环丁苯或氧杂环丁烷。

[0163] 当X为环丁苯或氧杂环丁烷时,其优点在于在乙烯基聚合的过程期间(AIBN:使用偶氮二异丁腈的自由基引发反应),结构不受损坏,并且当随后施加热时,固化开始,因此,可以形成交联的聚合物,并且聚合物表现出高的耐性,因此易于用于溶液法。

[0164] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L11为经取代或未经取代的具有1至10个碳原子的亚烷基;或者经取代或未经取代的具有6至30个碳原子的亚芳基。

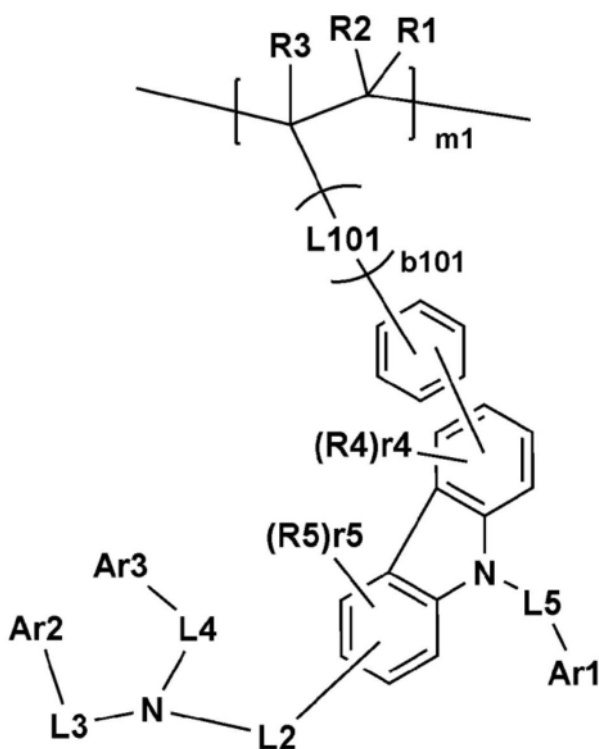
[0165] 在本说明书的一个示例性实施方案中,L11为亚甲基;亚乙基;亚丙基;亚丁基;亚苯基或亚联苯基。

[0166] 在本说明书的一个示例性实施方案中,R10至R13彼此相同或不同,并且各自独立地为氢;甲基;乙基;丙基;异丙基;丁基;或叔丁基。

[0167] 在本说明书的一个示例性实施方案中,式1由下式101表示。

[0168] [式101]

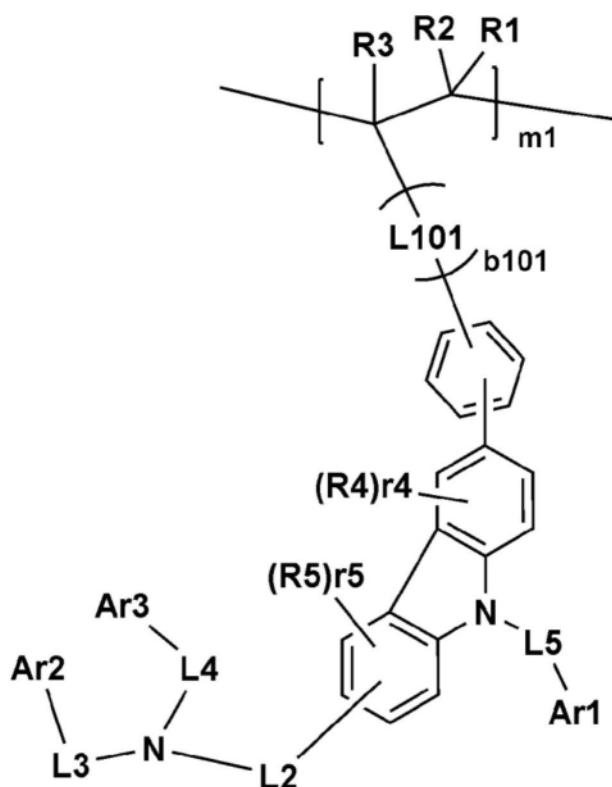
[0169]



[0170] 在式101中,

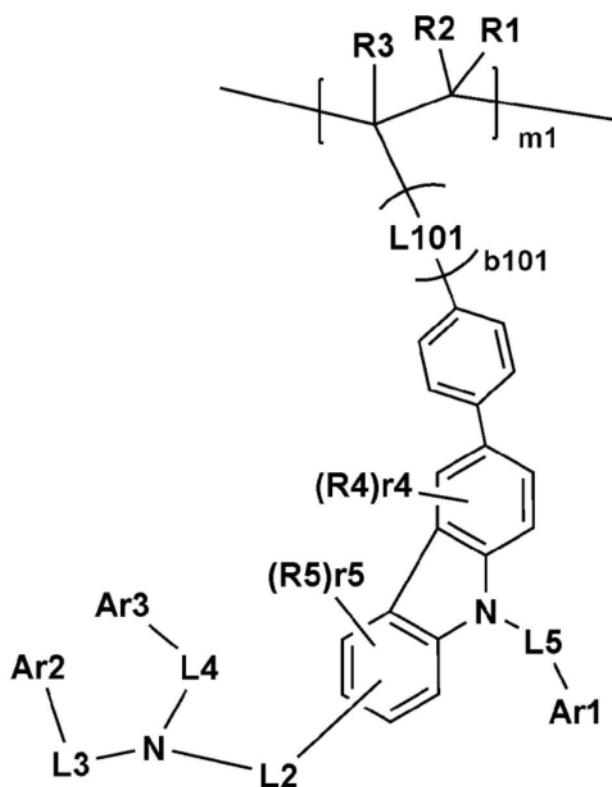
- [0171] L2至L5、Ar1至Ar3、R1至R5、r4、r5和m1的限定与式1中限定的那些相同，
- [0172] L101为直接键；-O-；经取代或未经取代的亚烷基；经取代或未经取代的亚芳基；经取代或未经取代的二价胺基；或者经取代或未经取代的亚杂芳基，
- [0173] b101为1至9的整数，并且
- [0174] 当b101为2或更大时，两个或更多个L101各自彼此相同或不同。
- [0175] 在本说明书的一个示例性实施方案中，式101的L101与式1的L1的限定相同。
- [0176] 在本说明书的一个示例性实施方案中，式101的b101为1或2。
- [0177] 在本说明书的一个示例性实施方案中，式101的L101为直接键。
- [0178] 在本说明书的一个示例性实施方案中，式101由下式102表示。
- [0179] [式102]

[0180]



- [0181] 在式102中，
- [0182] L101、b101、L2至L5、Ar1至Ar3、R1至R5、r4、r5和m1的限定与式101中限定的那些相同。
- [0183] 在本说明书的一个示例性实施方案中，式101由下式103表示。
- [0184] [式103]

[0185]



[0186] 在式103中，

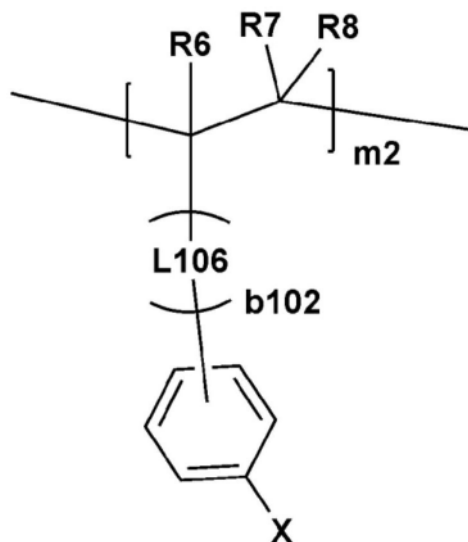
[0187] L101、b101、L2至L5、Ar1至Ar3、R1至R5、r4、r5和m1的限定与式101中限定的那些相同。

[0188] 在本说明书的一个示例性实施方案中，式103的L101为直接键。

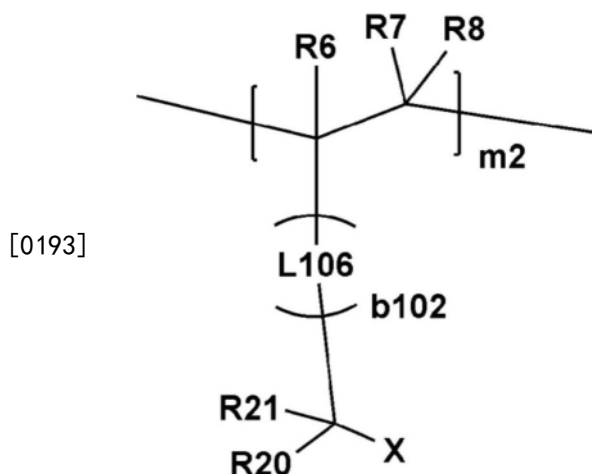
[0189] 在本说明书的一个示例性实施方案中，式2由下式201或202表示。

[0190] [式201]

[0191]



[0192] [式202]



[0194] 在式201和202中，

[0195] R6至R8、m2和X的限定与式1中限定的那些相同，

[0196] L106为直接键；-O-；经取代或未经取代的亚烷基；经取代或未经取代的亚芳基；经取代或未经取代的二价胺基；或者经取代或未经取代的亚杂芳基，

[0197] b102为1至9的整数，以及

[0198] R20和R21彼此相同或不同，并且各自独立地为氢；氘；卤素基团；腈基；经取代或未经取代的烷基；经取代或未经取代的环烷基；经取代或未经取代的芳基；或者经取代或未经取代的杂环基。

[0199] 在本说明书的一个示例性实施方案中，式201和202的L106与式2的L6的限定相同。

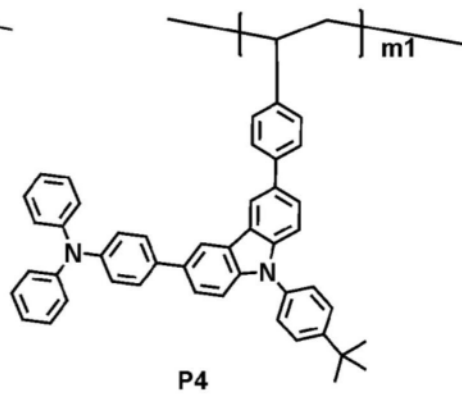
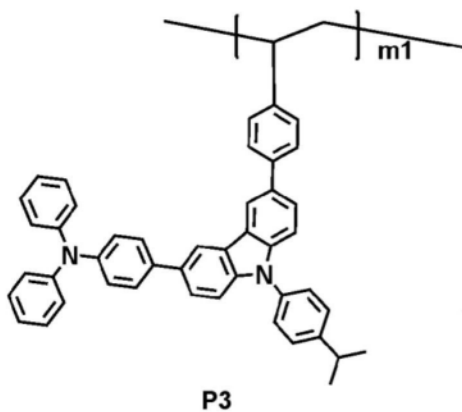
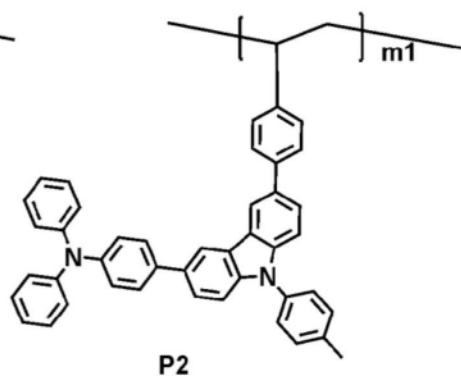
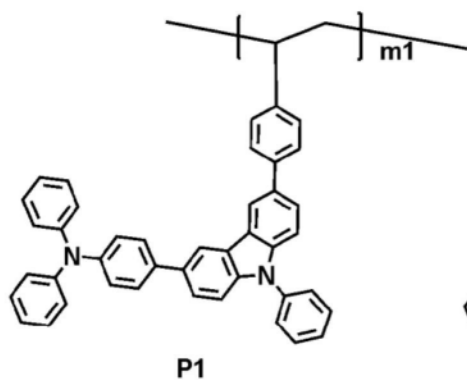
[0200] 在本说明书的一个示例性实施方案中，式201和202的b102为1或2。

[0201] 在本说明书的一个示例性实施方案中，式201和202的L106为直接键。

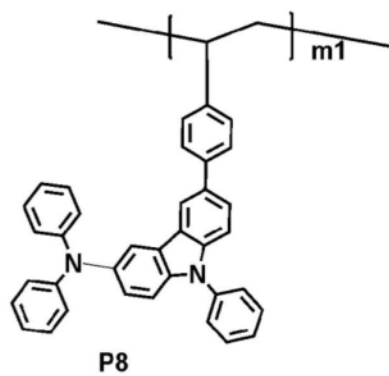
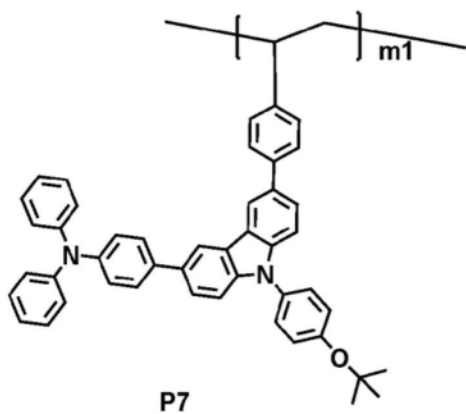
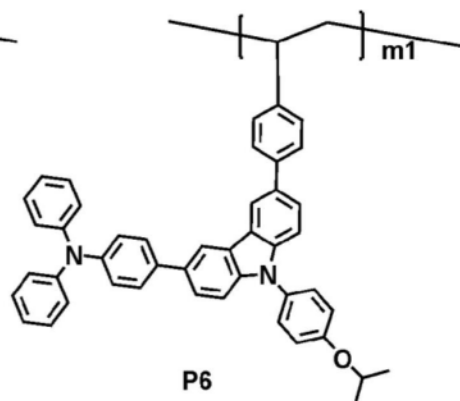
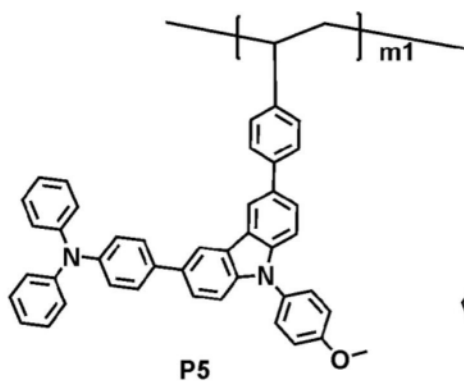
[0202] 在本说明书的一个示例性实施方案中，式201和202的R20和R21彼此相同或不同，并且各自独立地为氢；氘；或烷基。

[0203] 在本说明书的一个示例性实施方案中，式201和202的R20和R21彼此相同或不同，并且各自独立地为氢；氘；或甲基。

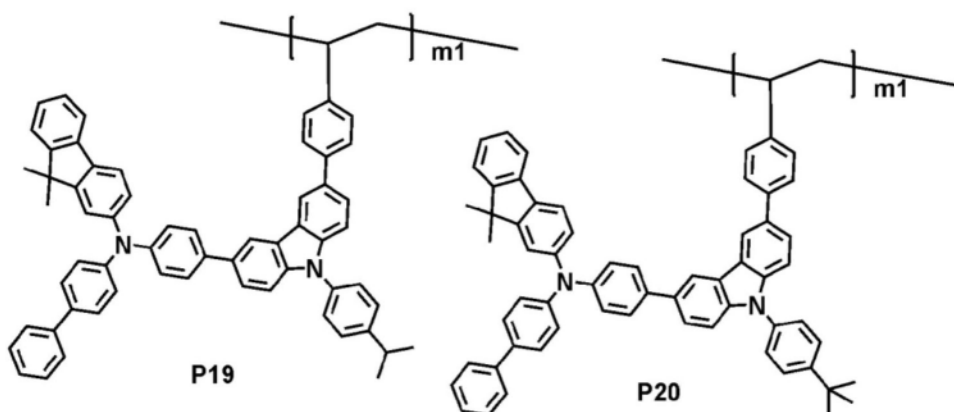
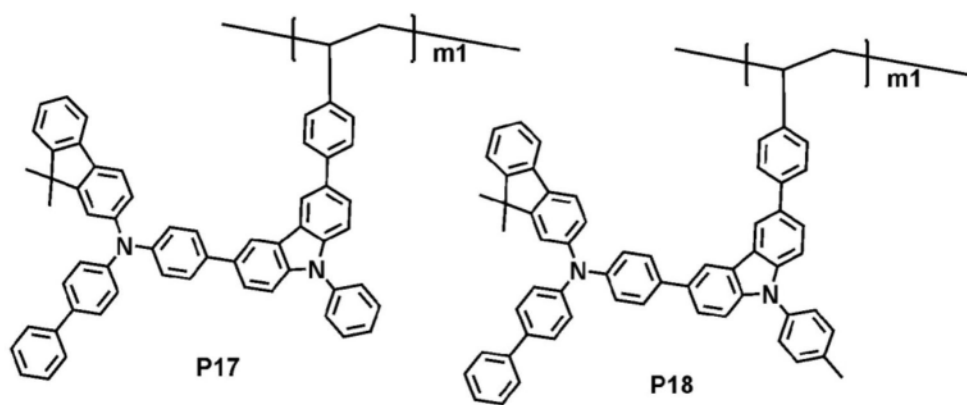
[0204] 在本说明书的一个示例性实施方案中，由式1表示的第一单元可以由以下结构中的任一者表示。



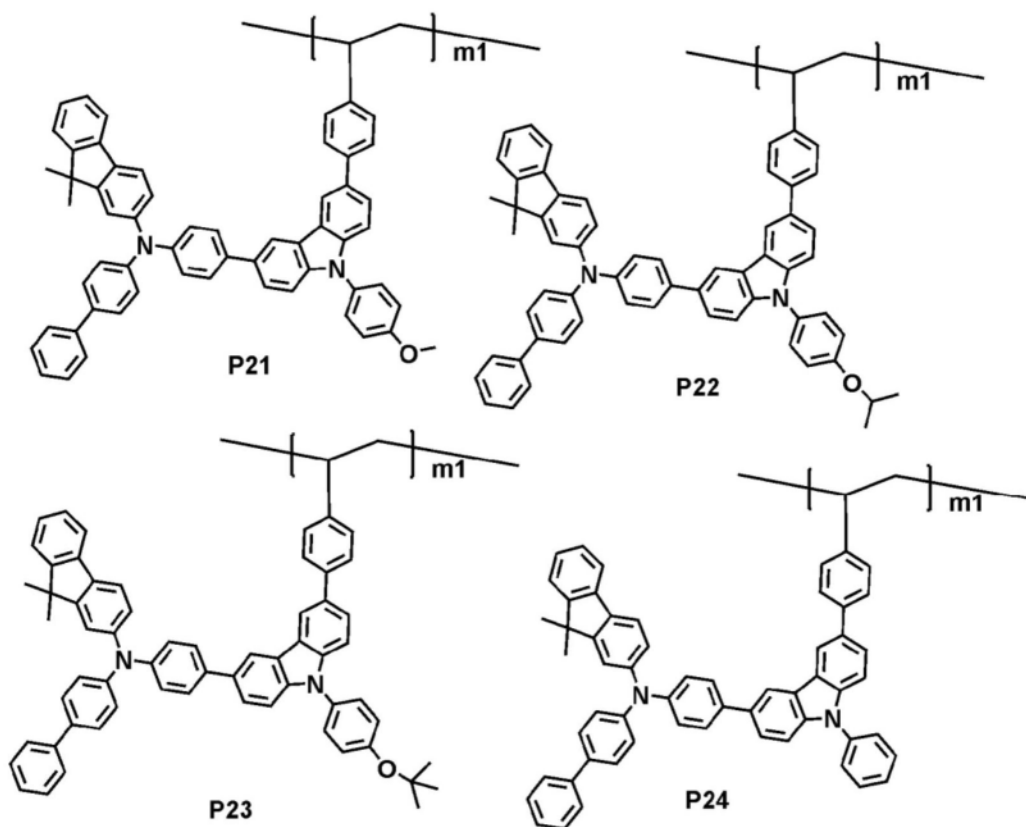
[0205]

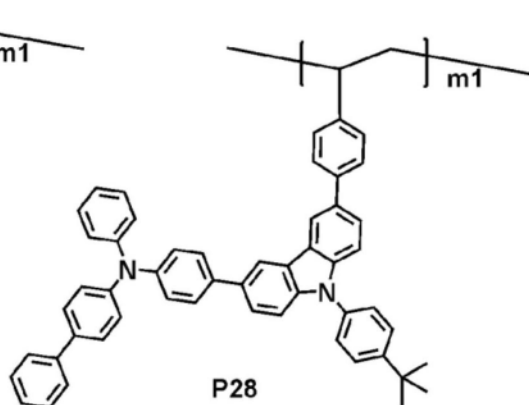
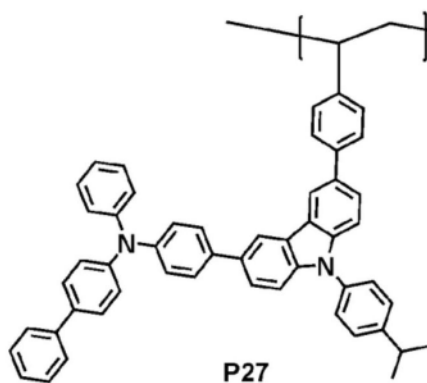
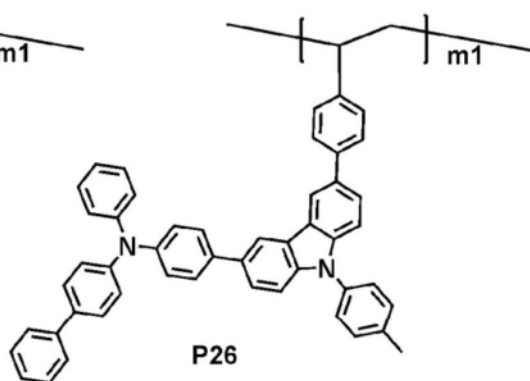
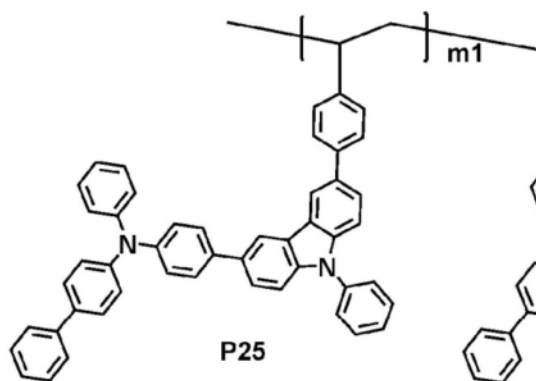




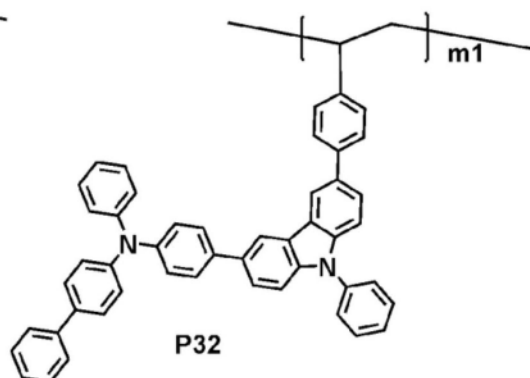
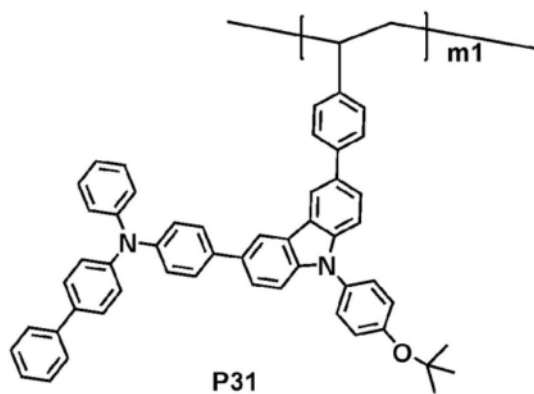
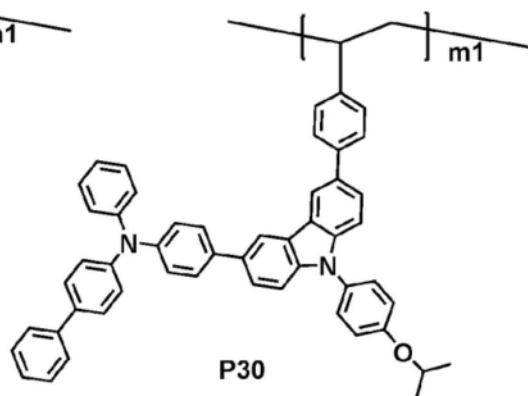
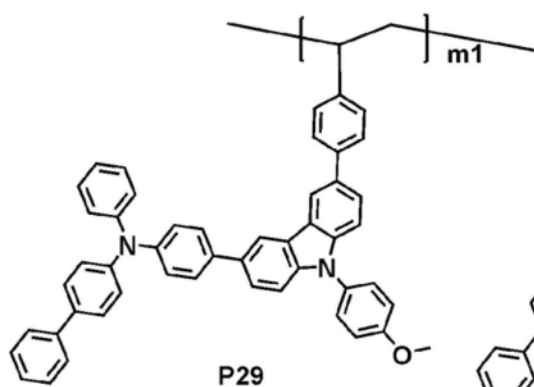


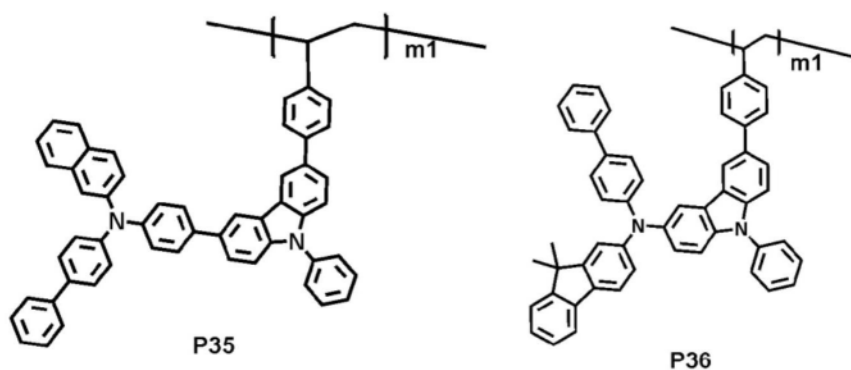
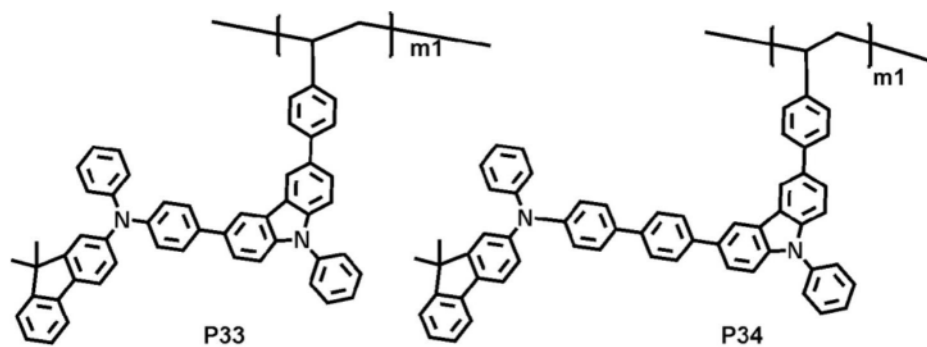
[0207]



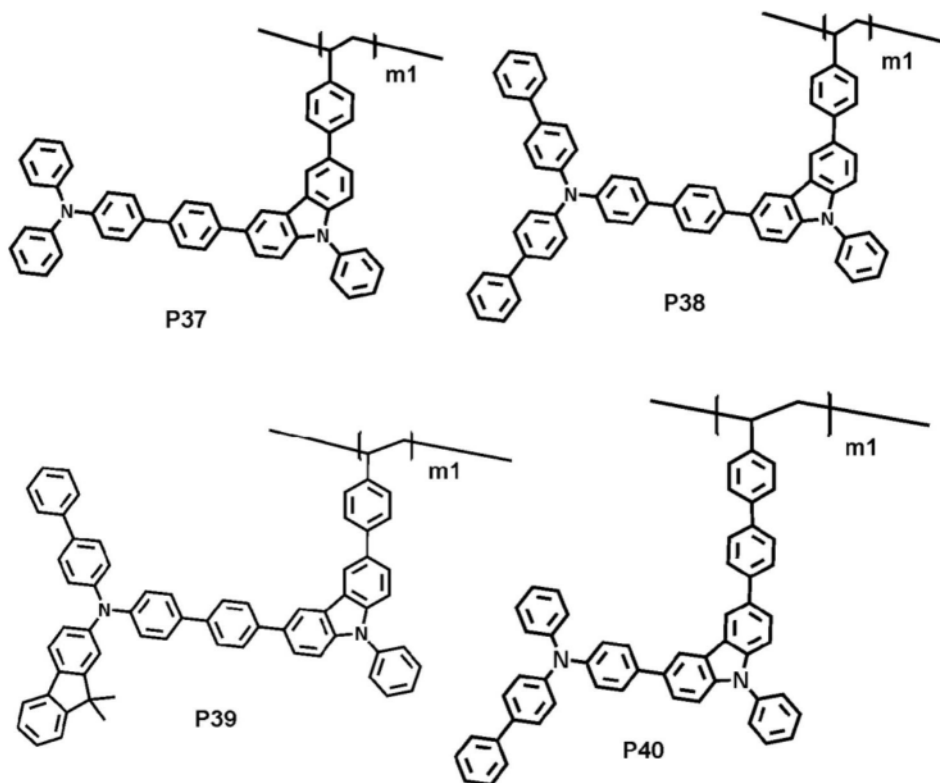


[0208]



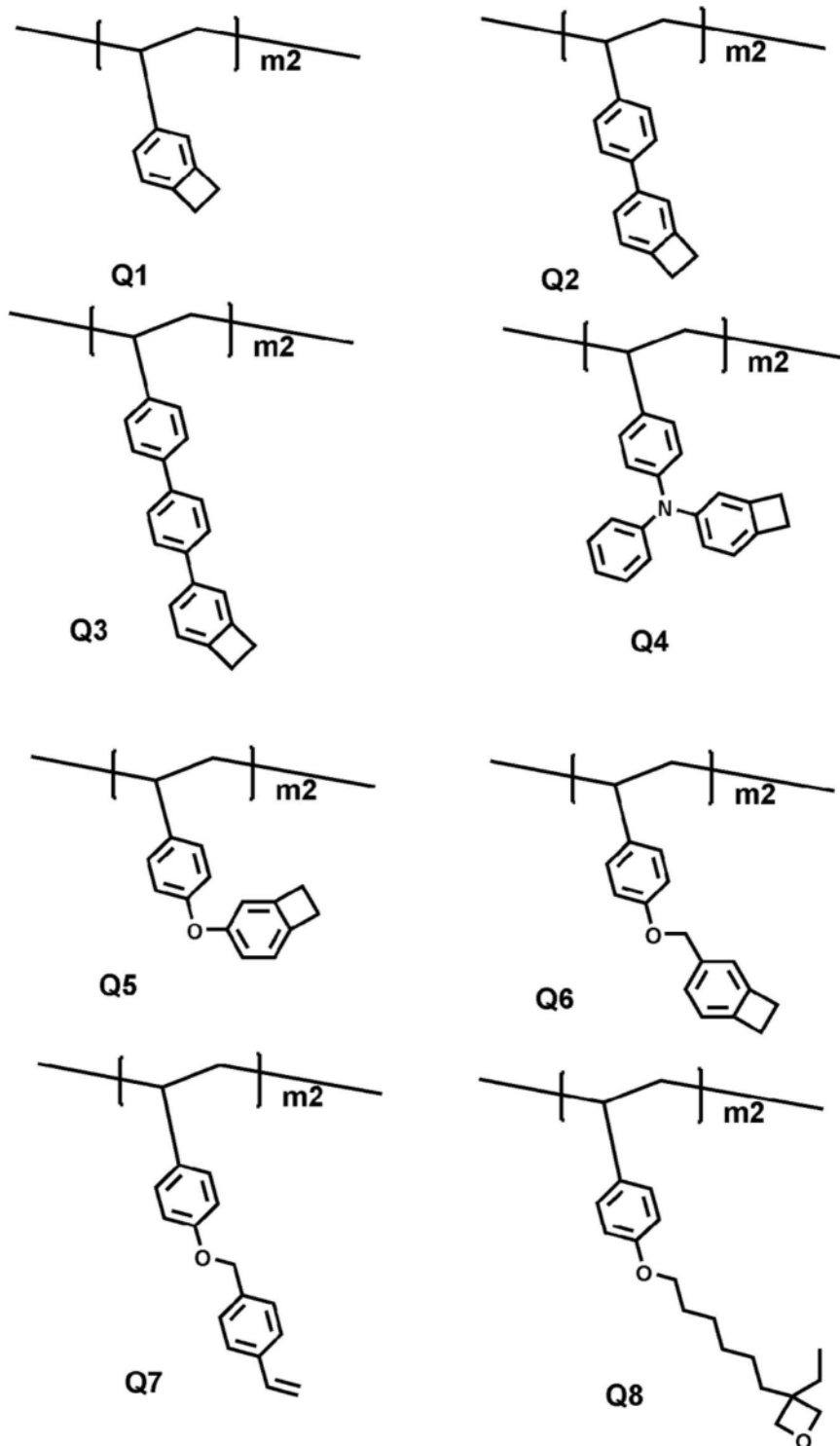


[0209]



[0210] 在所述结构中, m_1 为摩尔分数且 $0 < m_1 < 1$ 。

[0211] 在本说明书的一个示例性实施方案中, 由式2表示的第二单元可以由以下结构中的任一者表示。



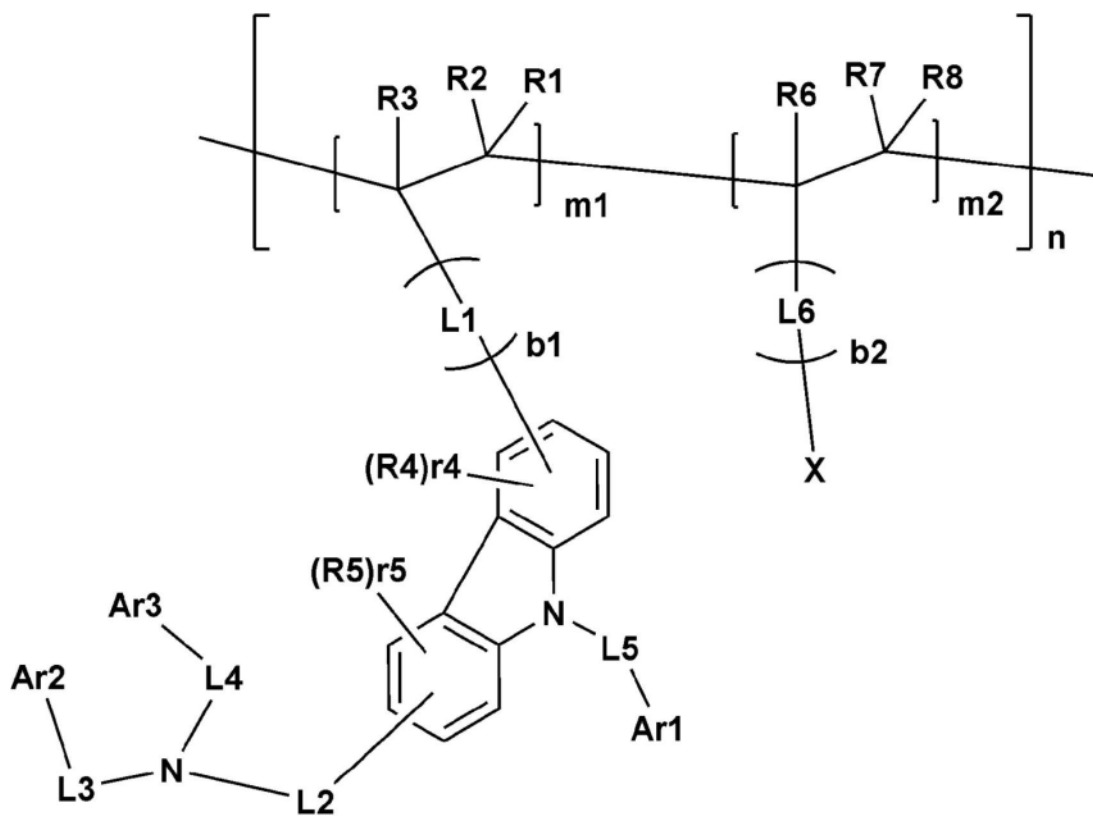
[0212]

[0213] 在所述结构中, m_2 为摩尔分数且 $0 < m_2 < 1$ 。

[0214] 在本说明书的一个示例性实施方案中, 包含由式1表示的第一单元和由式2表示的第二单元的聚合物可以由下式11或12表示。

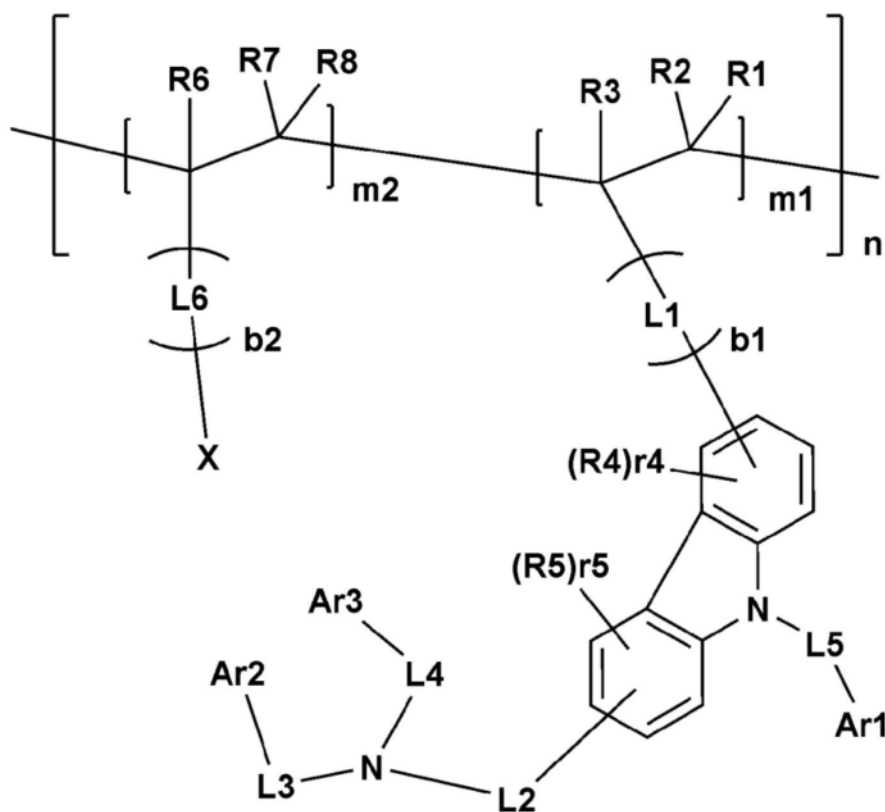
[0215] [式11]

[0216]



[0217]

[式12]



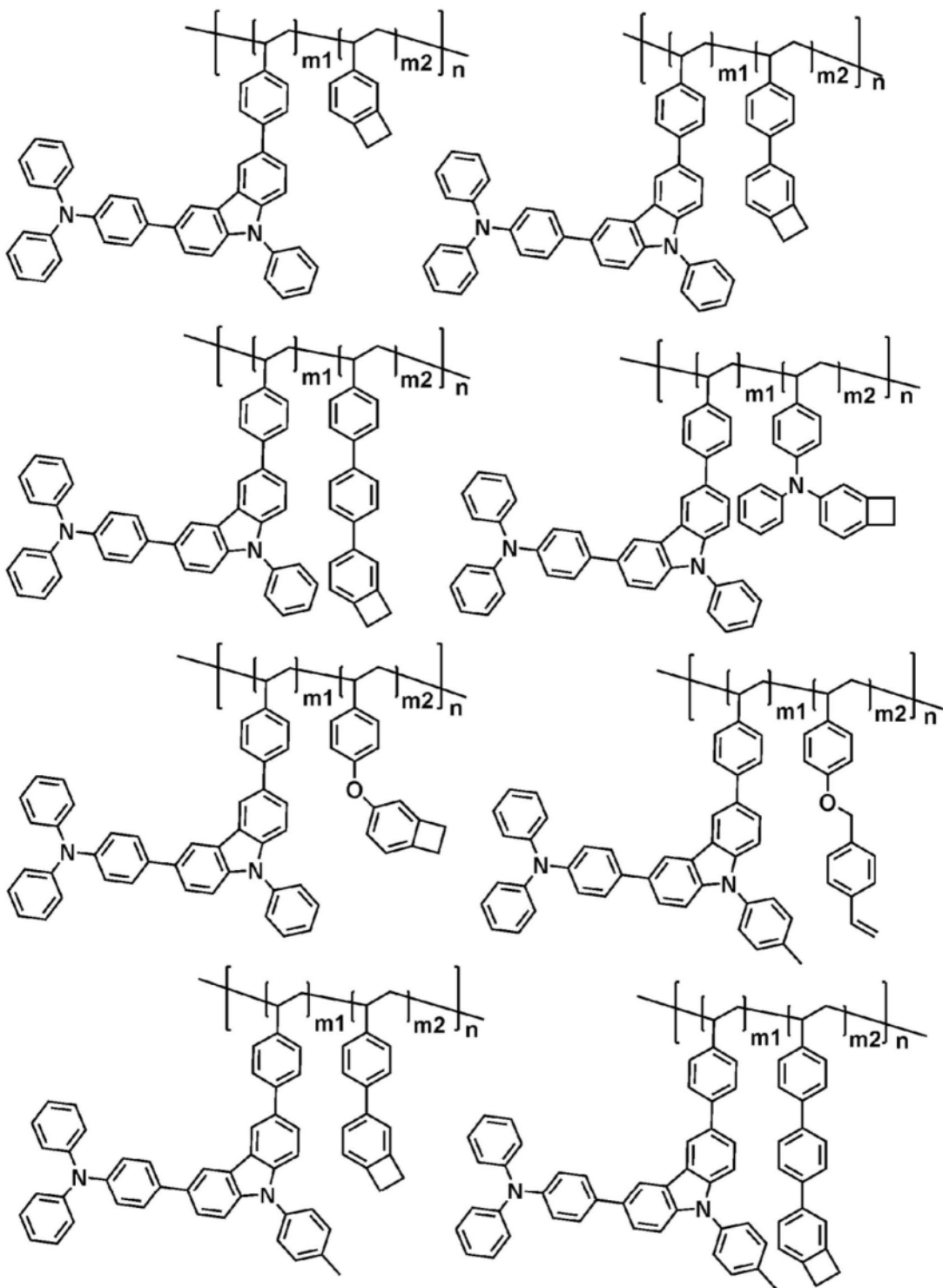
[0218]

[0219] 在式11和式12中，

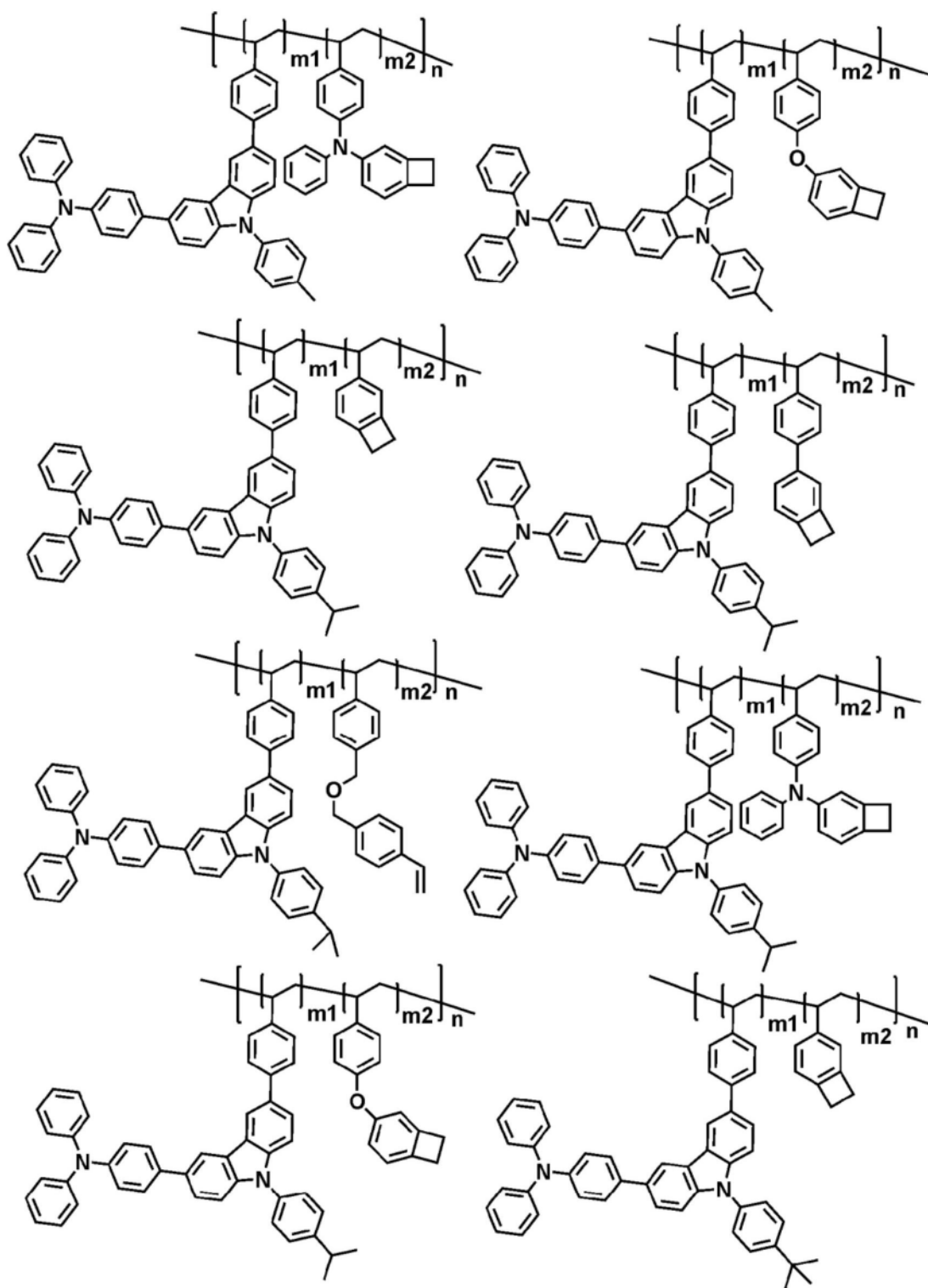
[0220] X、L1至L6、b1、b2、Ar1至Ar3、R1至R8、r4、r5、m1和m2的限定与式1和2中限定的那些相同，以及

[0221] n 为单元的重复数,并且为1至10,000的整数。

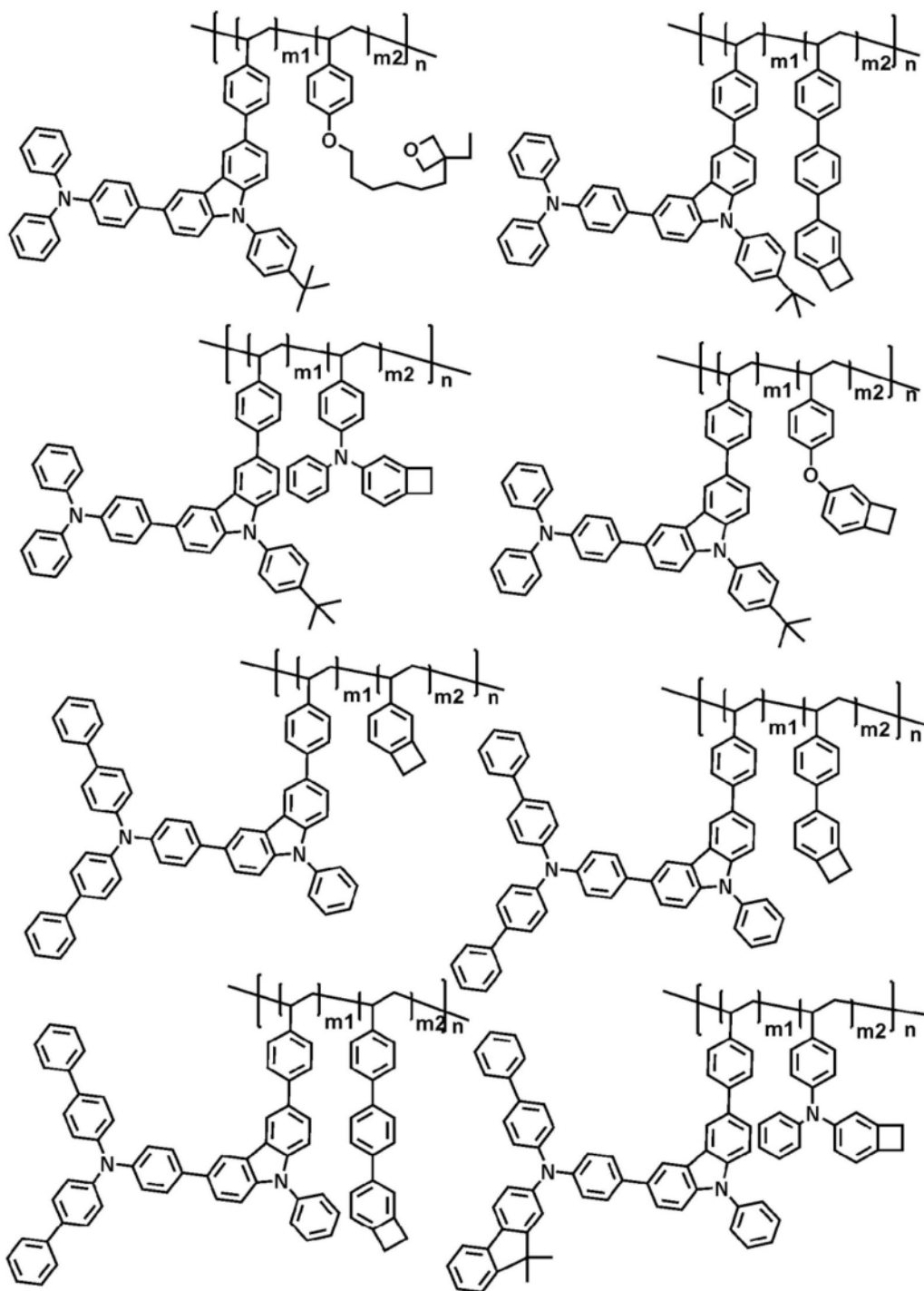
[0222] 在本说明书的一个示例性实施方案中,包含由式1表示的第一单元和由式2表示的第二单元的聚合物可以为选自以下结构的任一者。



[0223]

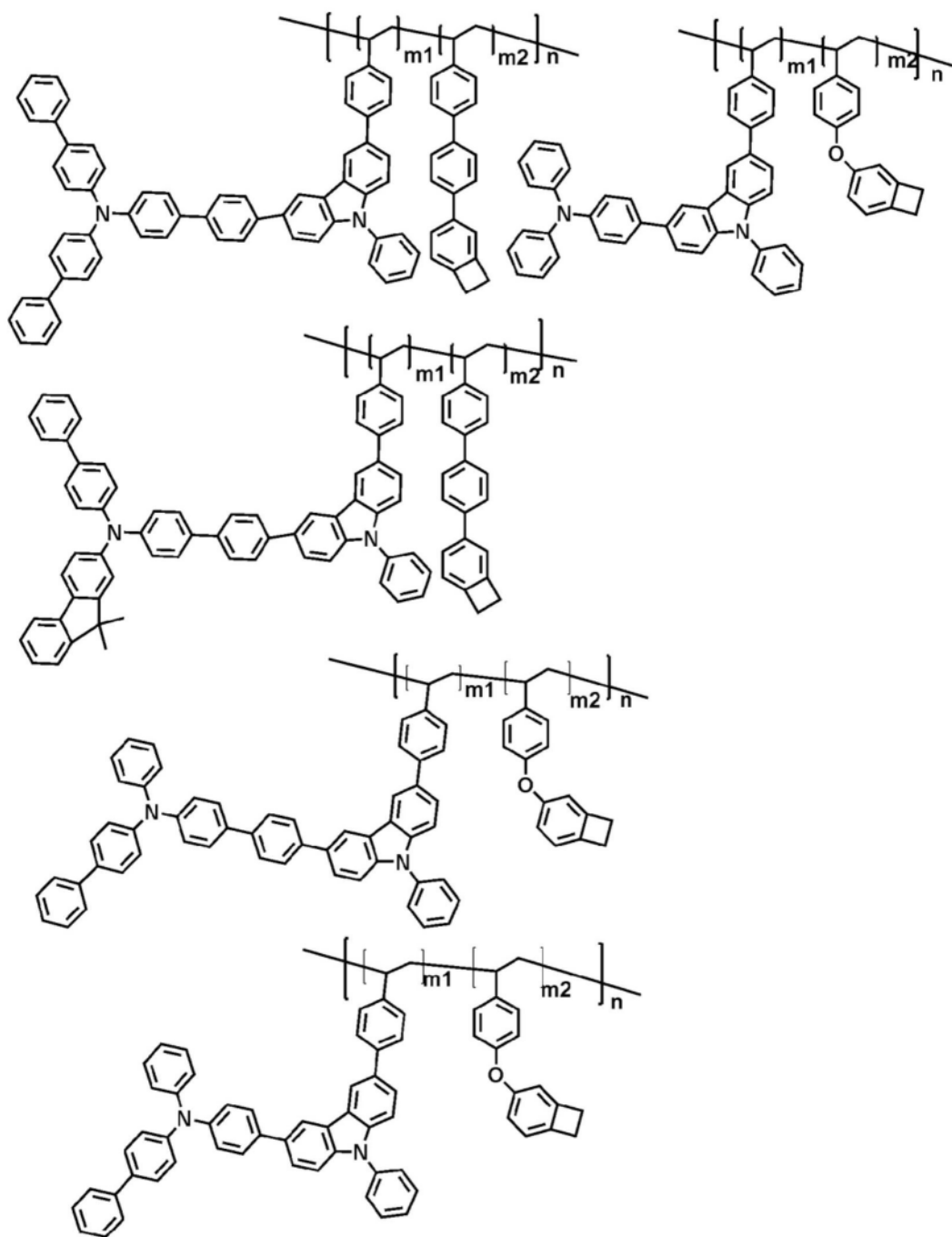


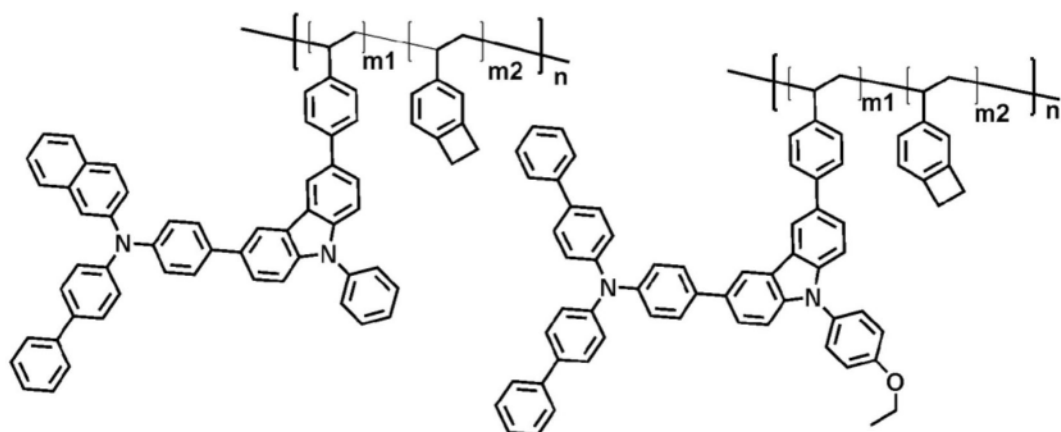
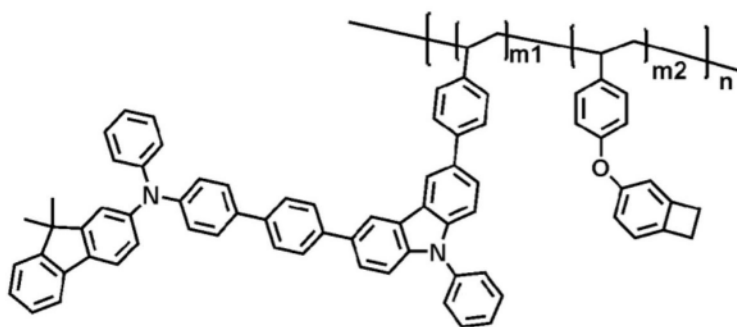
[0224]



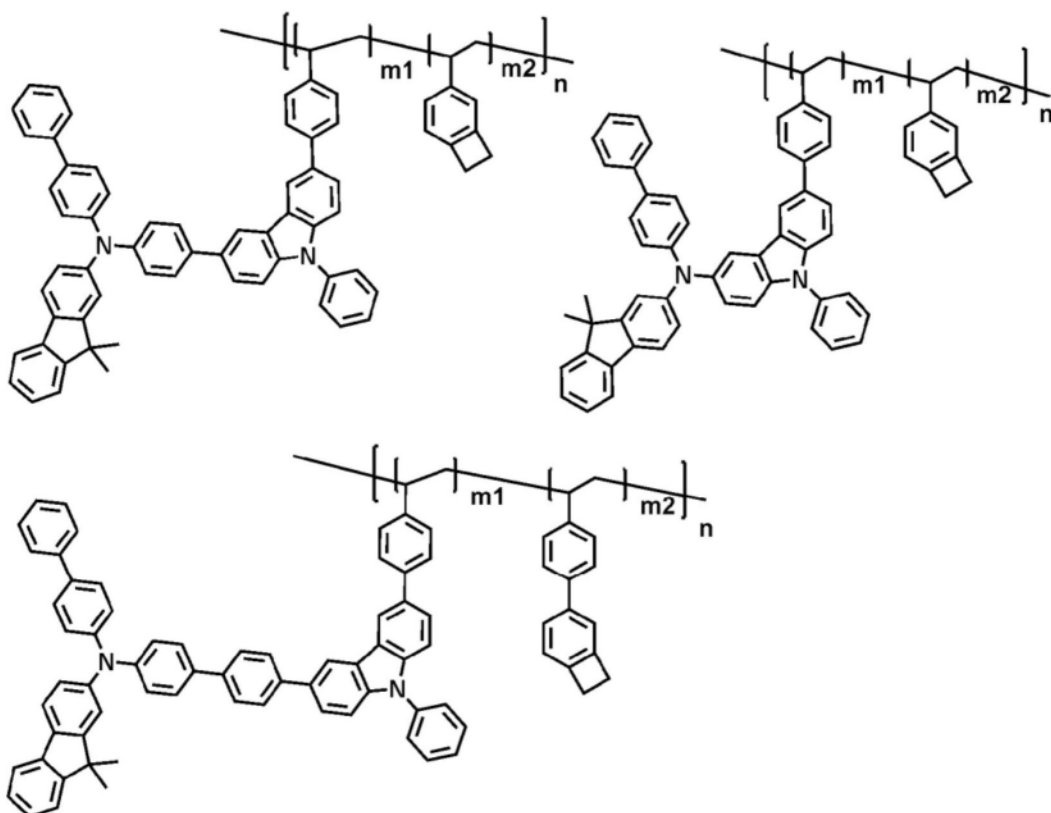
[0225]

[0226]





[0227]

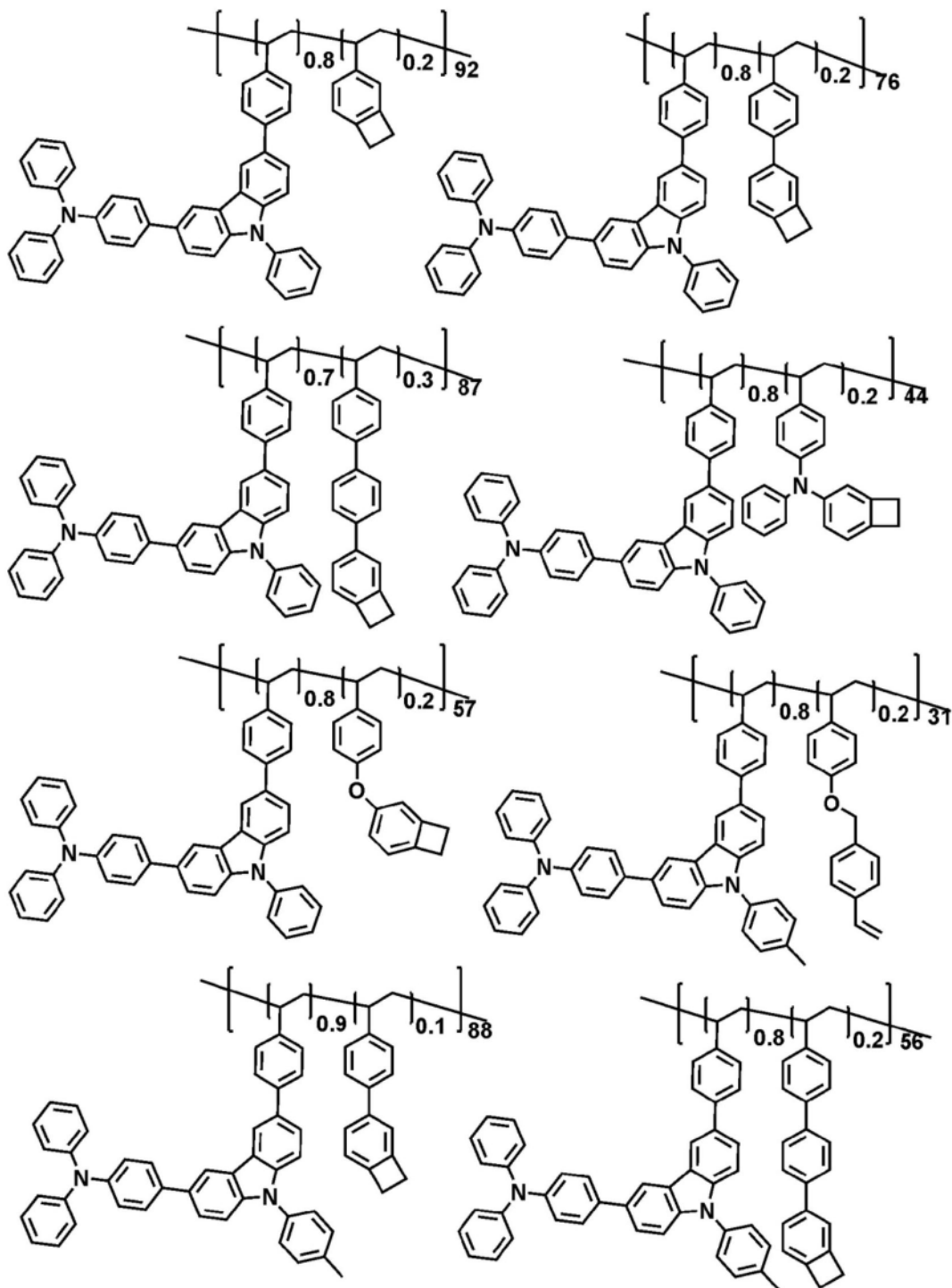


[0228] 在所述结构中，

[0229] m_1 为摩尔分数且 $0 < m_1 < 1$ ，[0230] m_2 为摩尔分数且 $0 < m_2 < 1$ ，[0231] $m_1 + m_2 \leq 1$ ，以及

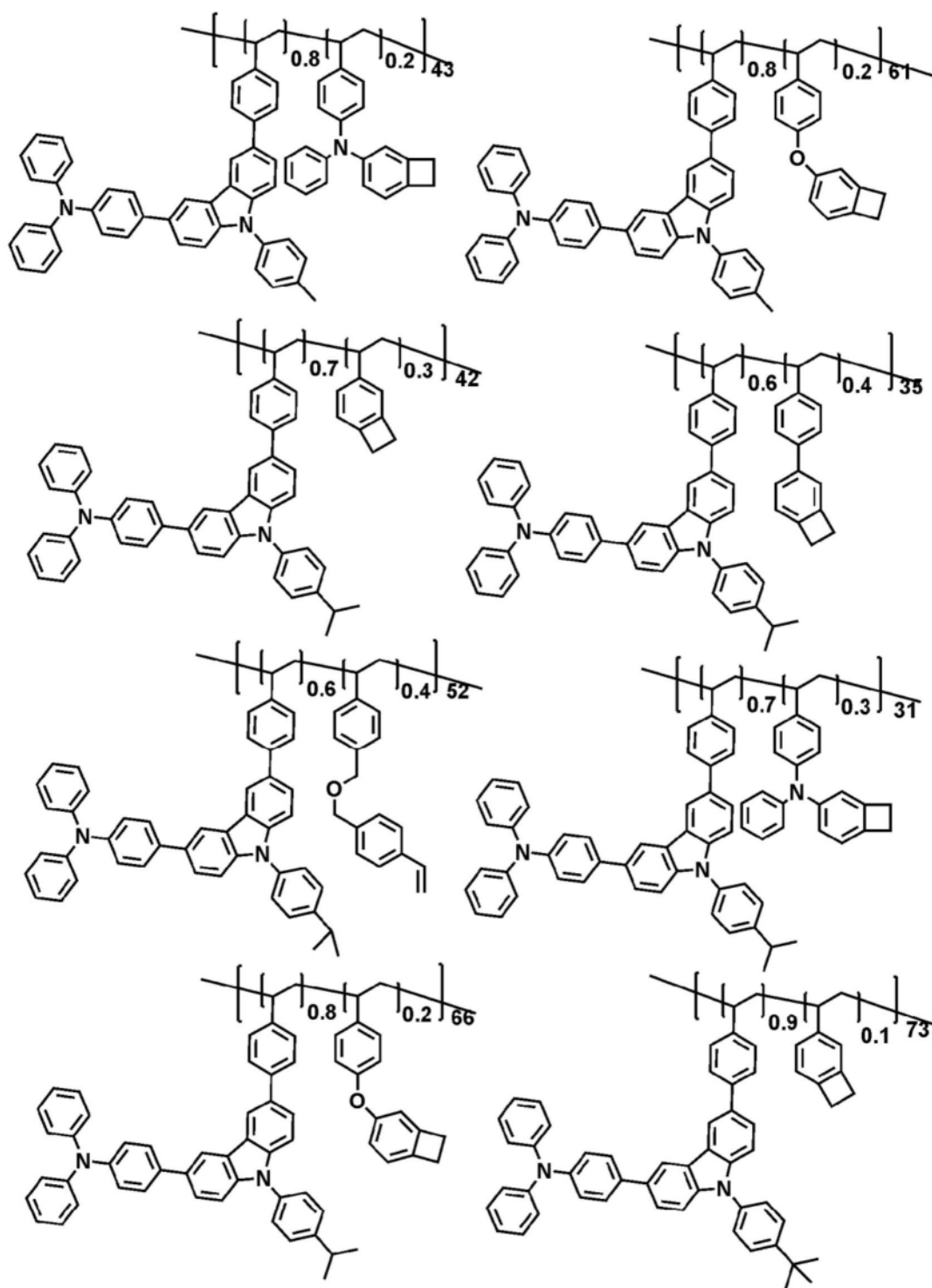
[0232] n为单元的重复数,并且为1至10,000的整数。

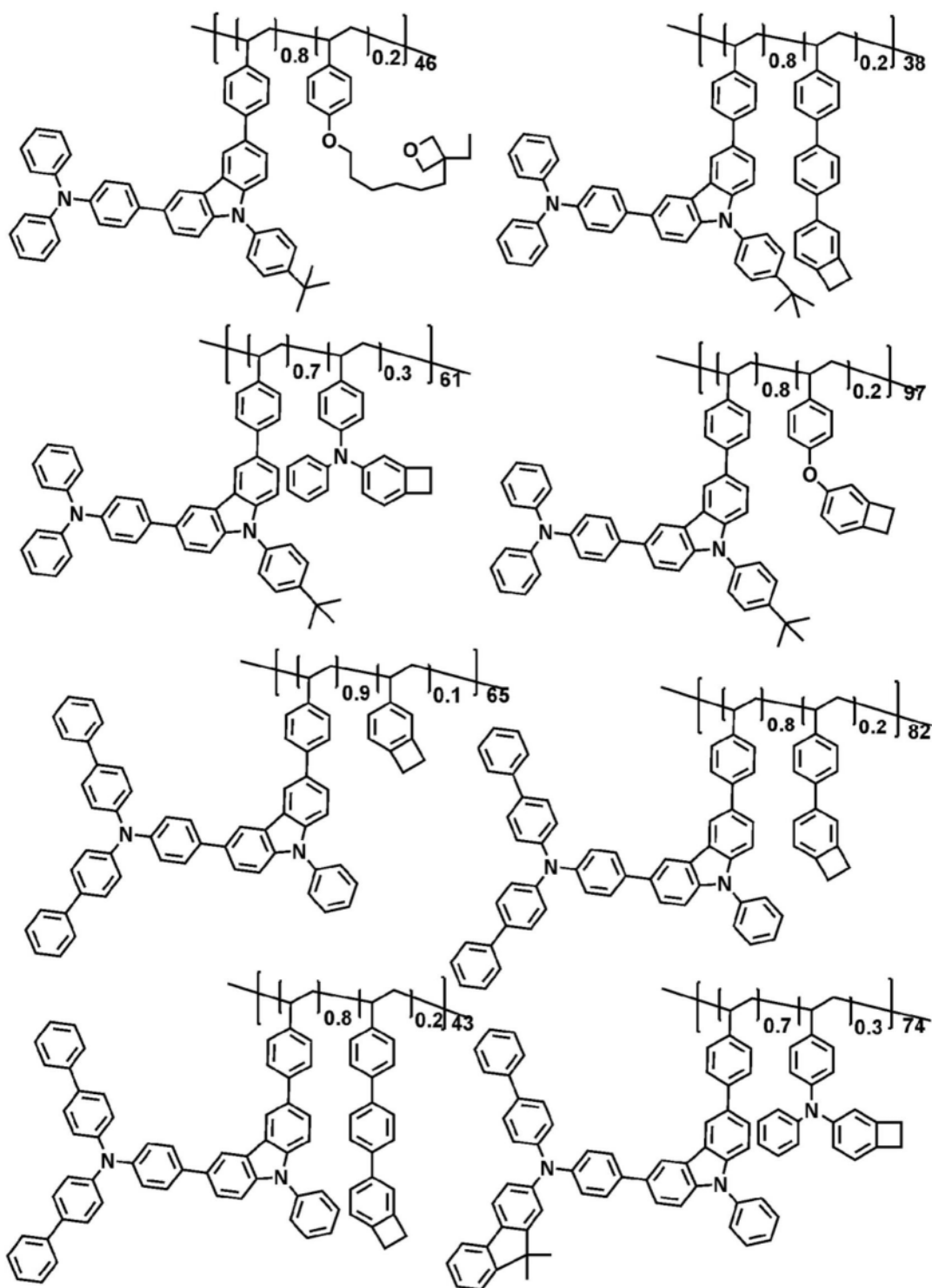
[0233] 在本说明书的一个示例性实施方案中,包含由式1表示的第一单元和由式2表示的第二单元的聚合物可以为选自以下结构的任一者。



[0234]

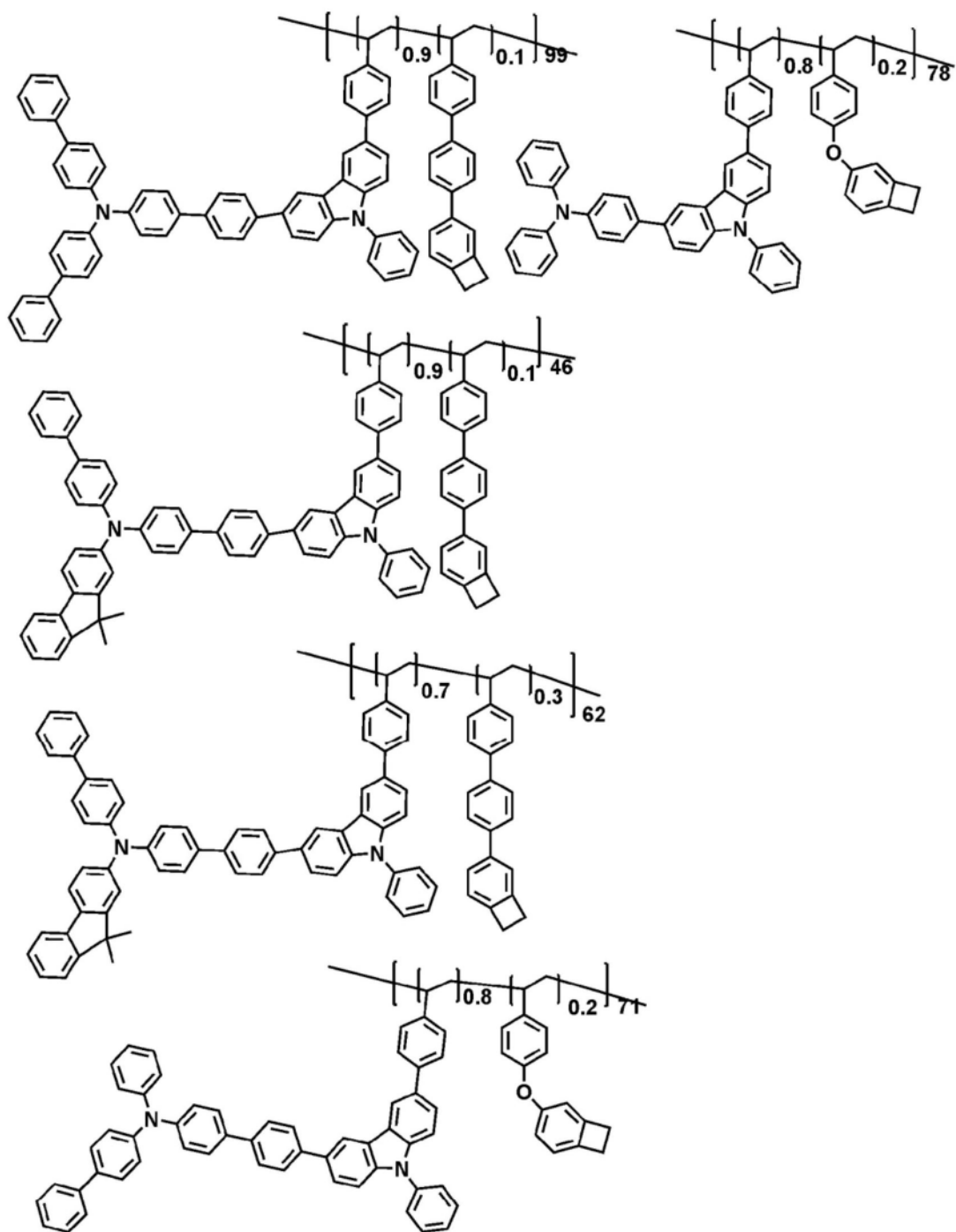
[0235]



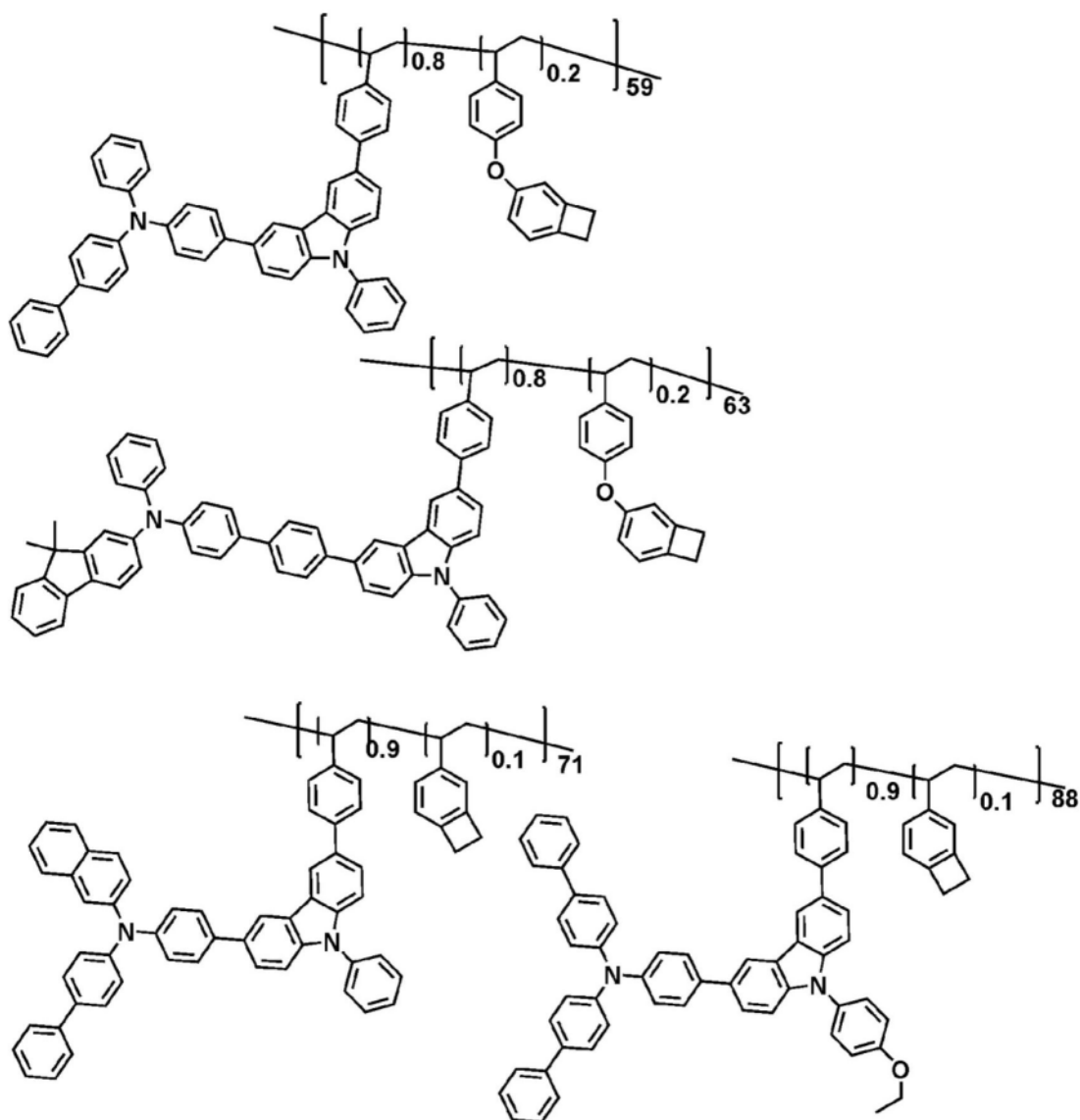


[0236]

[0237]



[0238]



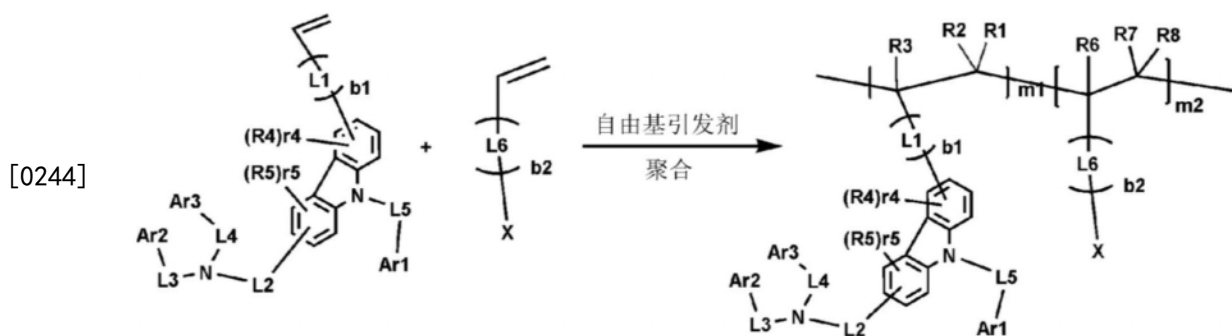
[0239] 在本说明书的一个示例性实施方案中,聚合物的数均分子量可以为5,000g/mol至1,000,000g/mol。具体地,聚合物的数均分子量可以为5,000g/mol至300,000g/mol。

[0240] 在本说明书中,分子量通过GPC仪器来分析。使用PL mixed Bx2作为柱,使用四氢呋喃(THF)(用0.45 μ m过滤器过滤并使用)作为溶剂。在1.0mL/分钟的流量和1mg/mL的样品浓度下测量分子量。注入100 μ L样品,将柱温设定为40 $^{\circ}$ C。使用Agilent RI检测器作为检测器,用聚苯乙烯(PS)设定参照。通过ChemStation程序进行数据处理。

[0241] 根据本说明书的一个示例性实施方案的聚合物可以通过以下描述的制备方法来制备。代表性实例将在以下描述的制备例中描述,但如有必要,可以添加或排除取代基,并且可以改变取代基的位置。此外,基于本领域中已知的技术,可以改变初始材料、反应物、反应条件等。

[0242] 例如,包含由式1表示的第一单元和由式2表示的第二单元的聚合物可以如以下反应式1来制备。

[0243] [反应式1]



[0245] X、L1至L6、b1、b2、Ar1至Ar3、R1至R8、r4、r5、m1和m2的限定与式1和2中限定的那些相同。

[0246] 本说明书提供了包含所述聚合物的涂覆组合物。

[0247] 根据本说明书的一个示例性实施方案，在涂覆组合物的制备期间使用偶氮二异丁腈(AIBN)。

[0248] 根据本说明书的一个示例性实施方案，涂覆组合物还可以包含溶剂。

[0249] 在本说明书的一个示例性实施方案中，涂覆组合物可以为液相。“液相”意指组合物在大气压下在室温下为液态。

[0250] 在本说明书的一个示例性实施方案中，溶剂的实例包括：基于氯的溶剂，例如氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、氯苯和邻二氯苯；基于醚的溶剂，例如四氢呋喃和二噁烷；基于芳族烃的溶剂，例如甲苯、二甲苯、三甲苯和均三甲苯；基于脂族烃的溶剂，例如环己烷、甲基环己烷、正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷和正癸烷；基于酮的溶剂，例如丙酮、甲基乙基酮和环己酮；基于酯的溶剂，例如乙酸乙酯、乙酸丁酯和乙基溶纤剂乙酸酯；多元醇，例如乙二醇、乙二醇单丁醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单甲醚、二甲氧基乙烷、丙二醇、二乙氧基甲烷、三乙二醇单乙醚、甘油和1,2-己二醇及其衍生物；基于醇的溶剂，例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇和环己醇；基于亚砷的溶剂，例如二甲基亚砷；基于酰胺的溶剂，例如N-甲基-2-吡咯烷酮和N,N-二甲基甲酰胺；基于苯甲酸酯的溶剂，例如苯甲酸甲酯、苯甲酸丁酯和3-苯氧基苯甲酸酯；诸如四氢化萘的溶剂，但只要溶剂可以溶解或分散根据本说明书的一个示例性实施方案的化合物，该溶剂就可以使用，并且不限于此。

[0251] 在本说明书的一个示例性实施方案中，涂覆组合物包含甲苯溶剂。

[0252] 在另一个示例性实施方案中，溶剂可以单独使用或者以两种或更多种溶剂的混合物使用。

[0253] 在又一个示例性实施方案中，溶剂的沸点优选为40℃至250℃，并且更优选为60℃至230℃，但不限于此。

[0254] 在再一个示例性实施方案中，单一溶剂或混合溶剂的粘度优选为1CP至10CP，并且更优选为3CP至8CP，但不限于此。

[0255] 在再一个示例性实施方案中，涂覆组合物的浓度优选为0.1重量/体积%至20重量/体积%，并且更优选为0.5重量/体积%至5重量/体积%，但不限于此。

[0256] 在本说明书的一个示例性实施方案中，涂覆组合物还可以包含选自热聚合引发剂和光聚合引发剂的一种或两种或更多种添加剂。

[0257] 热聚合引发剂的实例包括：过氧化物，例如甲基乙基酮过氧化物、甲基异丁基酮过

氧化物、乙酰丙酮过氧化物、甲基环己酮过氧化物、环己酮过氧化物、异丁酰基过氧化物、2,4-二氯苯甲酰基过氧化物、双-3,5,5-三甲基己酰基过氧化物、月桂基过氧化物、苯甲酰基过氧化物、对氯苯甲酰基过氧化物、二枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-(叔丁基氧基)-己烷、1,3-双(叔丁基过氧基-异丙基)苯、叔丁基枯基过氧化物、二叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-(二叔丁基过氧基)己烷-3,3-(叔丁基过氧基)三嗪、1,1-二叔丁基过氧基-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二叔丁基过氧基环己烷、2,2-二(叔丁基过氧基)丁烷、4,4-二叔丁基过氧基戊酸正丁酯、2,2-双(4,4-叔丁基过氧基环己基)丙烷、叔丁基过氧基异丁酸酯、二叔丁基过氧基六氢对苯二甲酸酯、叔丁基过氧基-3,5,5-三甲基己酸酯、叔丁基过氧基苯甲酸酯和二叔丁基过氧基三甲基己二酸酯;或者基于偶氮的热聚合引发剂,例如偶氮二异丁腈、偶氮双二甲基戊腈和偶氮二环己腈,但实例不限于此。

[0258] 光聚合引发剂的实例包括:基于苯乙酮或基于缩酮的光聚合引发剂,例如二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮、1-羟基-环己基-苯基-酮、4-(2-羟基乙氧基)苯基-(2-羟基-2-丙基)酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮-1,2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、2-甲基-2-吗啉代(4-甲硫基苯基)丙-1-酮和1-苯基-1,2-丙二酮-2-(邻乙氧基羰基)肟;基于安息香醚的光聚合引发剂,例如安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香异丁醚和安息香异丙醚;基于二苯甲酮的光聚合引发剂,例如二苯甲酮、4-羟基二苯甲酮、2-苯甲酰基萘、4-苯甲酰基联苯、4-苯甲酰基苯基醚、丙烯酸酯化二苯甲酮和1,4-苯甲酰基苯;基于噻吨酮的光聚合引发剂,例如2-异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮和2,4-二氯噻吨酮,其他光聚合引发剂的实例包括乙基蒽醌、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基乙氧基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、双(2,4-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、甲基苯基乙醛酸酯(methyl phenyl glyoxy ester)、9,10-菲、基于吡啶的化合物、基于三嗪的化合物、基于咪唑的化合物,但不限于此。

[0259] 此外,具有光聚合促进效果的化合物可以单独使用或者与光聚合引发剂组合使用。其实例包括三乙醇胺、甲基二乙醇胺、4-二甲基氨基苯甲酸乙酯、4-二甲基氨基苯甲酸异戊酯、苯甲酸(2-二甲基氨基)乙酯、4,4'-二甲基氨基二苯甲酮等,但不限于此。

[0260] 根据本说明书的一个示例性实施方案,涂覆组合物通过自由基聚合反应例如氮氧化物调控聚合(nitroxide-mediated polymerization,NMP)、原子转移自由基聚合(atom transfer radical polymerization,ATRP)和可逆加成断裂链转移(reversible addition fragmentation chain transfer,RAFT)聚合来固化。

[0261] 本说明书还提供了通过使用所述涂覆组合物形成的有机发光器件。

[0262] 在本说明书的一个示例性实施方案中,有机发光器件包括:第一电极;设置成面向第一电极的第二电极;和设置在第一电极与第二电极之间的具有一个或更多个层的有机材料层,其中有机材料层的一个或更多个层包含涂覆组合物的固化产物。

[0263] 在本说明书的一个示例性实施方案中,第一电极为阴极,第二电极为阳极。

[0264] 在另一个示例性实施方案中,第一电极为阳极,第二电极为阴极。

[0265] 在本说明书的一个示例性实施方案中,涂覆组合物的固化产物处于其中涂覆组合物通过热处理或光处理而固化的状态。

[0266] 在本说明书的一个示例性实施方案中,包含涂覆组合物的固化产物的有机材料层

为空穴传输层、空穴注入层、或同时传输和注入空穴的层。

[0267] 在本说明书的一个示例性实施方案中,包含涂覆组合物的固化产物的有机材料层包括发光层,并且发光层包含涂覆组合物的固化产物。

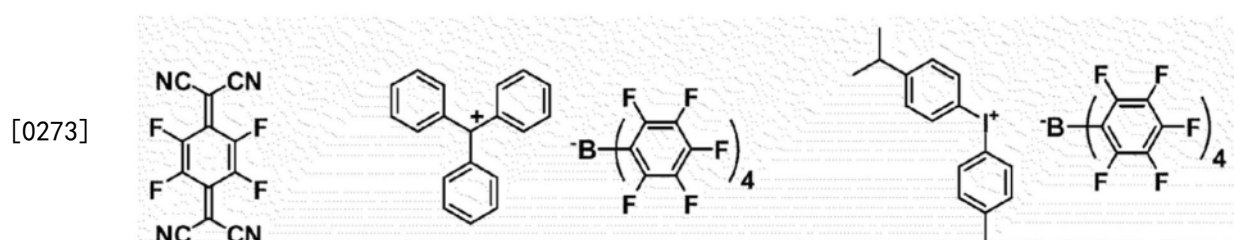
[0268] 在本说明书的一个示例性实施方案中,涂覆组合物还可以包含p掺杂材料(p掺杂剂)。

[0269] 在本说明书的一个示例性实施方案中,p掺杂材料包括 F_4TCNQ ;或硼阴离子。

[0270] 在本说明书的一个示例性实施方案中,p掺杂材料包括 F_4TCNQ ;或硼阴离子,并且硼阴离子包含卤素基团。

[0271] 在本说明书的一个示例性实施方案中,p掺杂材料包括 F_4TCNQ ;或硼阴离子,并且硼阴离子包含F。

[0272] 在本说明书的一个示例性实施方案中,p掺杂材料选自以下结构式。



[0274] 在本说明书的一个示例性实施方案中,基于涂覆组合物的总重量100%,p掺杂材料的含量为0.001重量%至50重量%;0.01重量%至30重量%;或1重量%至25重量%。

[0275] 在本说明书的一个示例性实施方案中,有机发光器件还可以包括选自以下的一个或两个或更多个层:空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层、电子阻挡层和空穴阻挡层。

[0276] 在另一个示例性实施方案中,有机发光器件可以为具有其中阳极、具有一个或更多个层的有机材料层、和阴极依次堆叠在基底上的正常型结构的有机发光器件。

[0277] 在又一个示例性实施方案中,有机发光器件可以为具有其中阴极、具有一个或更多个层的有机材料层、和阳极依次堆叠在基底上的倒置型结构的有机发光器件。

[0278] 本说明书的有机发光器件的有机材料层可以由单层结构构成,但也可以由其中堆叠有具有两个或更多个层的有机材料层的多层结构构成。例如,本说明书的有机发光器件可以具有包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层等作为有机材料层的结构。然而,有机发光器件的结构不限于此,并且可以包括较少数目的有机材料层。

[0279] 例如,根据本说明书的一个示例性实施方案的有机发光器件的结构例示在图1中。

[0280] 图1例示了其中阳极201、空穴注入层301、空穴传输层401、发光层501、同时注入和传输电子的层601、和阴极701依次堆叠在基底101上的有机发光器件的结构。

[0281] 在本说明书的一个示例性实施方案中,图1中的空穴注入层301、空穴传输层401、或发光层501可以通过使用包含含有由式1表示的第一单元和由下式2表示的第二单元的聚合物的涂覆组合物形成。

[0282] 在本说明书的一个示例性实施方案中,图1中的空穴注入层301可以通过使用包含含有由式1表示的第一单元和由下式2表示的第二单元的聚合物的涂覆组合物形成。

[0283] 在本说明书的一个示例性实施方案中,图1中的空穴传输层401可以通过使用包含含有由式1表示的第一单元和由下式2表示的第二单元的聚合物的涂覆组合物形成。

[0284] 图1例示了有机发光器件,并且有机发光器件不限于此。

[0285] 当有机发光器件包括复数个有机材料层时,有机材料层可以由相同材料或不同材料形成。

[0286] 本说明书的有机发光器件可以通过本领域中已知的材料和方法来制造,不同之处在于有机材料层的一个或更多个层通过使用涂覆组合物形成。

[0287] 例如,本说明书的有机发光器件可以通过在基底上依次堆叠阳极、有机材料层和阴极来制造。在这种情况下,有机发光器件可以通过如下来制造:通过使用物理气相沉积(PVD)法(例如溅射或电子束蒸镀)在基底上沉积金属或具有导电性的金属氧化物或者其合金以形成阳极,在阳极上形成包括空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层的有机材料层,然后在有机材料层上沉积可以用作阴极的材料。除了上述方法之外,有机发光器件还可以通过在基底上依次沉积阴极材料、有机材料层和阳极材料来制造。

[0288] 本说明书还提供了用于制造通过使用涂覆组合物形成的有机发光器件的方法。

[0289] 具体地,本说明书的一个示例性实施方案提供了用于制造有机发光器件的方法,所述方法包括:准备基底;在基底上形成阴极或阳极;在阴极或阳极上形成具有一个或更多个层的有机材料层;以及在有机材料层上形成阳极或阴极,其中有机材料层的形成包括通过使用涂覆组合物形成具有一个或更多个层的有机材料层。

[0290] 在本说明书的一个示例性实施方案中,通过使用涂覆组合物形成的有机材料层通过使用旋涂或喷墨形成。

[0291] 在另一个示例性实施方案中,通过使用涂覆组合物形成的有机材料层通过印刷法形成。

[0292] 在本说明书的又一个示例性实施方案中,印刷法的实例包括喷墨印刷、喷嘴印刷(nozzle printing)、胶版印刷、转印或丝网印刷等,但不限于此。

[0293] 根据本说明书的一个示例性实施方案的涂覆组合物由于其结构特性而适用于溶液法,使得有机材料层可以通过印刷法形成,并因此,在制造器件时在时间和成本方面具有经济效益。

[0294] 在本说明书的一个示例性实施方案中,通过使用涂覆组合物形成的有机材料层的形成包括:用涂覆组合物涂覆阴极或阳极;以及使涂覆组合物经受热处理或光处理。

[0295] 在本说明书的一个示例性实施方案中,用于使通过使用涂覆组合物形成的有机材料层经受热处理的时间优选在1小时内,并且更优选在30分钟内。

[0296] 在本说明书的一个示例性实施方案中,使通过使用涂覆组合物形成的有机材料层经受热处理的气氛优选为惰性气体,例如氩气或氮气。

[0297] 当通过使用涂覆组合物形成的有机材料层的形成包括使涂覆组合物经受热处理或光处理时,包含在涂覆组合物中的复数个苎基可以形成交联,从而提供包括薄膜化结构的有机材料层。在这种情况下,可以防止有机材料层被沉积在通过使用涂覆组合物形成的有机材料层的表面上的溶剂溶解或者在形态上受到影响或被分解。

[0298] 因此,当通过使用涂覆组合物形成的有机材料层通过包括使涂覆组合物经受热处理或光处理的方法形成时,耐溶剂性提高,使得可以通过重复进行溶液沉积和交联方法形成复数个层,并且稳定性提高,使得器件的使用寿命特性可以提高。

[0299] 在本说明书的一个示例性实施方案中,包含聚合物的涂覆组合物可以使用通过与

聚合物粘合剂混合而分散的涂覆组合物。

[0300] 在本说明书的一个示例性实施方案中,作为聚合物粘合剂,不极度抑制电荷传输的那些是优选的,并且优选使用对可见光的吸收不强的那些。作为聚合物粘合剂,例示聚(N-乙烯基咔唑)、聚苯胺及其衍生物、聚噻吩及其衍生物、聚(对亚苯基亚乙烯基)及其衍生物、聚(2,5-亚噻吩基亚乙烯基)及其衍生物、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。

[0301] 此外,在有机材料层中,根据本说明书的一个示例性实施方案的聚合物可以作为单独的化合物包含在内,也可以通过使用与另外的单体混合的涂覆组合物而作为共聚物包含在内。此外,聚合物可以通过使用与另外的聚合物混合的涂覆组合物而作为共聚物或混合物包含在内。

[0302] 作为阳极材料,通常优选具有高功函数的材料以促进空穴注入有机材料层。本说明书中可以使用的阳极材料的具体实例包括:金属,例如钒、铬、铜、锌和金,或其合金;金属氧化物,例如氧化锌、氧化铟、氧化铟锡(ITO)和氧化铟锌(IZO);金属和氧化物的组合,例如ZnO:Al或SnO₂:Sb;导电聚合物,例如聚(3-甲基噻吩)、聚[3,4-(亚乙基-1,2-二氧)噻吩](PEDOT)、聚吡咯和聚苯胺;等等,但不限于此。

[0303] 作为阴极材料,通常优选具有低功函数的材料以促进电子注入有机材料层。阴极材料的具体实例包括:金属,例如镁、钙、钠、钾、钛、铟、钇、锂、钪、铝、银、锡和铅,或其合金;多层结构材料,例如LiF/Al或LiO₂/Al;等等,但不限于此。

[0304] 空穴注入层是注入来自电极的空穴的层,并且空穴注入材料优选为这样的化合物:其具有传输空穴的能力,并因此具有在阳极处注入空穴的效应和将空穴注入发光层或发光材料的优异效应,防止由发光层产生的激子移动至电子注入层或电子注入材料,并且形成薄膜的能力也是优异的。空穴注入材料的最高占据分子轨道(HOMO)优选为在阳极材料的功函数与相邻有机材料层的HOMO之间的值。空穴注入材料的具体实例包括金属卟啉、低聚噻吩、基于芳基胺的有机材料、基于六腈六氮杂苯并菲的有机材料、基于喹吖啶酮的有机材料、基于**菲**的有机材料、蒽醌、基于聚苯胺和基于聚噻吩的导电聚合物等,但不限于此。

[0305] 空穴传输层是接收来自空穴注入层的空穴并将空穴传输至发光层的层,并且空穴传输材料适当地为可以接收来自阳极或空穴注入层的空穴以将空穴传输至发光层的具有高的空穴迁移率的材料。其具体实例包括基于芳基胺的有机材料、导电聚合物、具有共轭部分和非共轭部分二者的嵌段共聚物等,但不限于此。

[0306] 发光材料是可以通过接收分别来自空穴传输层和电子传输层的空穴和电子并使空穴和电子结合而发出可见光区域内的光的材料,并且优选为对荧光或磷光具有高的量子效率的材料。其具体实例包括:8-羟基-喹啉铝配合物(Alq₃);基于咔唑的化合物;二聚苯乙烯基化合物;BA1q;10-羟基苯并喹啉-金属化合物;基于苯并**噻**唑、基于苯并噻唑和基于苯并咪唑的化合物;基于聚(对亚苯基亚乙烯基)(PPV)的聚合物;螺环化合物;聚芴;红荧烯等,但不限于此。

[0307] 发光层可以包含主体材料和掺杂剂材料。主体材料的实例包括稠合芳族环衍生物或含杂环的化合物等。具体地,稠合芳族环衍生物的实例包括蒽衍生物、芘衍生物、萘衍生物、并五苯衍生物、菲化合物、荧蒽化合物等,含杂环的化合物的实例包括咔唑衍生物、二苯

并呋喃衍生物、梯子型呋喃化合物、嘧啶衍生物等,但其实例不限于此。

[0308] 掺杂剂材料的实例包括芳族胺衍生物、苯乙烯基胺化合物、硼配合物、蒽蒽化合物、金属配合物等。具体地,芳族胺衍生物是具有经取代或未经取代的芳基胺基的稠合芳族环衍生物,其实例包括具有芳基胺基的茈、蒽、**蒎**、二茛并茈等,苯乙烯基胺化合物是其中经取代或未经取代的芳基胺被至少一个芳基乙烯基取代的化合物,并且选自芳基、甲硅烷基、烷基、环烷基和芳基胺基的一个或两个或更多个取代基为经取代或未经取代的。其具体实例包括苯乙烯基胺、苯乙烯基二胺、苯乙烯基三胺、苯乙烯基四胺等,但不限于此。此外,金属配合物的实例包括铟配合物、铂配合物等,但不限于此。

[0309] 电子传输层是接收来自电子注入层的电子并将电子传输至发光层的层,并且电子传输材料适当地为可以熟练地接收来自阴极的电子并将电子传输至发光层的具有高的电子迁移率的材料。其具体实例包括:8-羟基喹啉的Al配合物;包含Alq₃的配合物;有机自由基化合物;羟基黄酮-金属配合物;等等,但不限于此。电子传输层可以与如根据相关领域所使用的任何期望的阴极材料一起使用。特别地,阴极材料的适当实例为具有低功函数,后接铝层或银层的典型材料。其具体实例包括铯、钡、钙、镱和钐,在每种情况下后接铝层或银层。

[0310] 电子注入层是注入来自电极的电子的层,并且优选为这样的化合物:其具有传输电子的能力,具有从阴极注入电子的效应和将电子注入发光层或发光材料的优异效应,防止由发光层产生的激子移动至空穴注入层,并且形成薄膜的能力也是优异的。其具体实例包括茈酮、蒽酮二甲烷、联苯酮、噻喃二氧化物、**噻**唑、**噻**二唑、三唑、咪唑、**茈**四羧酸、亚茈基甲烷、蒽酮等、及其衍生物,金属配合物化合物,含氮5元环衍生物等,但不限于此。

[0311] 金属配合物化合物的实例包括8-羟基喹啉锂、双(8-羟基喹啉)锌、双(8-羟基喹啉)铜、双(8-羟基喹啉)锰、三(8-羟基喹啉)铝、三(2-甲基-8-羟基喹啉)铝、三(8-羟基喹啉)镓、双(10-羟基苯并[h]喹啉)铍、双(10-羟基苯并[h]喹啉)锌、双(2-甲基-8-喹啉)氯镓、双(2-甲基-8-喹啉)(邻甲酚)镓、双(2-甲基-8-喹啉)(1-萘酚)铝、双(2-甲基-8-喹啉)(2-萘酚)镓等,但不限于此。

[0312] 空穴阻挡层是阻挡空穴到达阴极的层,并且通常可以在与空穴注入层的条件相同的条件下形成。其具体实例包括**噻**二唑衍生物或三唑衍生物、菲咯啉衍生物、铝配合物等,但不限于此。

[0313] 根据使用的材料,根据本说明书的有机发光器件可以为顶部发射型、底部发射型或双发射型。

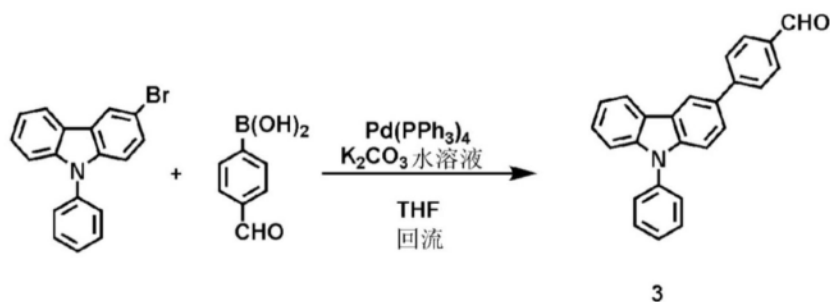
[0314] 在本申请的一个示例性实施方案中,除了有机发光器件之外,所述化合物还可以包含在有机太阳能电池或有机晶体管中。

[0315] 发明实施方式

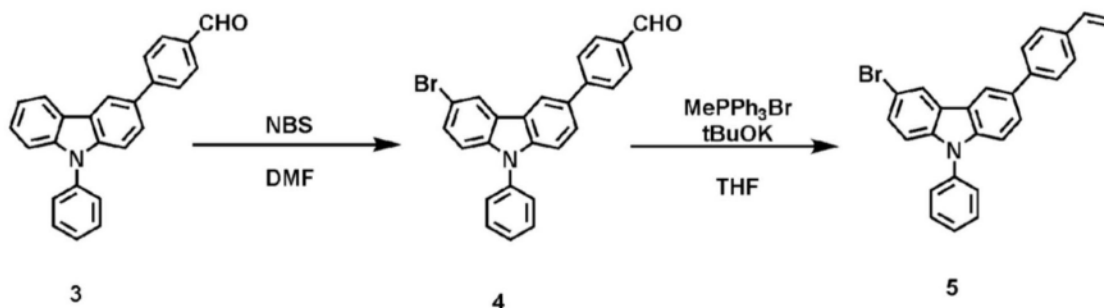
[0316] 在下文中,将参照用于具体描述本说明书的实施例详细地描述本说明书。然而,根据本说明书的实施例可以以多种形式进行修改,并且不应解释为本说明书的范围限于以下描述的实施例。提供本说明书的实施例以向本领域普通技术人员更全面地说明本说明书。

[0317] <制备例1.中间体的制备>

[0318] (1) 中间体5的制备



[0319]

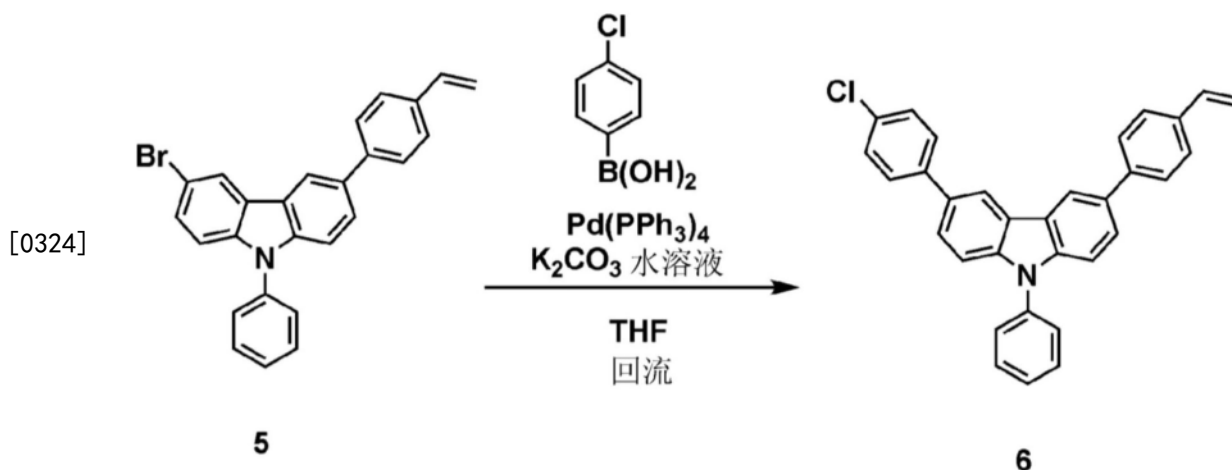


[0320] 在将3-溴-9-苯基-9H-咔唑 (9g, 27.9mmol) 和4-甲酰基苯硼酸 (4.18g, 27.9mmol) 溶解在无水四氢呋喃 (THF, 100mL) 中之后, 向其中放入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.32g, 0.28mmol) 和70ml 2M碳酸钾水溶液 ($\text{K}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$), 将所得混合物回流6小时。在将反应溶液冷却至室温之后, 萃取有机层。将反应溶液浓缩并用乙醇 (EtOH) 重结晶以获得中间体3 (8.9g, 产率92%)。MS: $[\text{M}+\text{H}]^+=348$

[0321] 将中间体3 (8.2g, 23.6mmol) 溶解在二甲基甲酰胺 (200mL) 中, 向其中添加N-溴代琥珀酰亚胺 (4.15g, 23.6mmol), 然后将所得混合物在室温下搅拌5小时。在向反应溶液中注入蒸馏水以终止反应之后, 萃取有机层。将反应溶液浓缩并用乙醇 (EtOH) 重结晶以获得中间体4 (8.25g, 产率82%)。MS: $[\text{M}+\text{H}]^+=427$

[0322] 将甲基三苯基溴化磷盐 (13.41g, 37.532mmol) 和叔丁醇钾 (4.21g, 37.532mmol) 放入无水四氢呋喃 (300ml) 中, 首先搅拌所得溶液。此后, 向其中缓慢滴加溶解在无水四氢呋喃 (60ml) 中的中间体4 (8g, 18.766mmol), 然后使所得溶液反应5小时。在用碳酸钠水溶液终止反应之后, 通过使用二氯甲烷和水萃取有机层, 通过使用 MgSO_4 除去残留的水分。在将反应溶液浓缩之后, 使用二氯甲烷和己烷通过柱色谱法获得中间体5 (7.8g, 98%)。MS: $[\text{M}+\text{H}]^+=425$

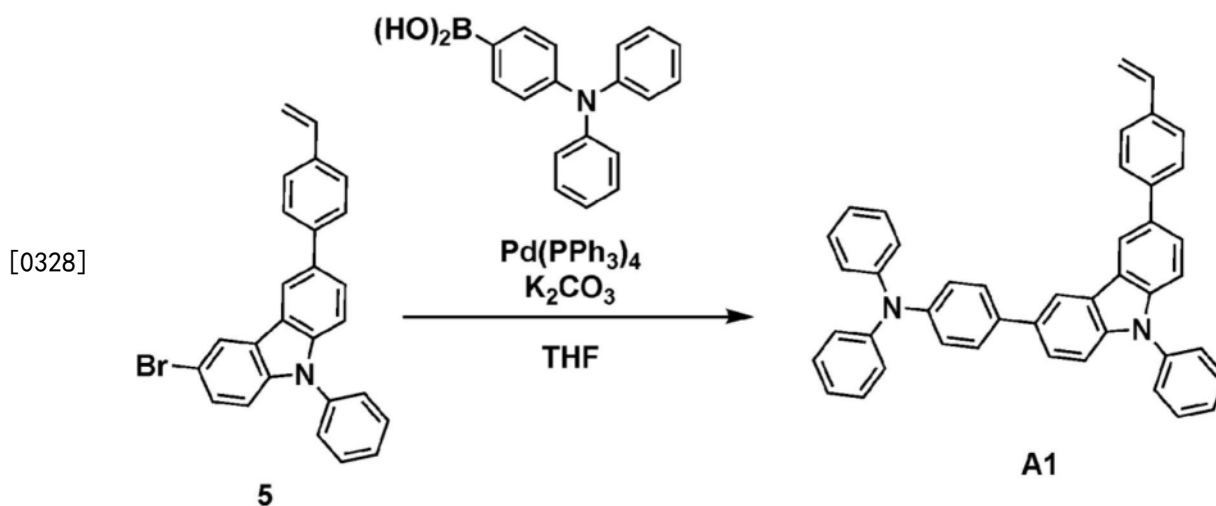
[0323] (2) 中间体6的制备



[0325] 在将中间体5 (2g, 4.713mmol) 和 (4-氯苯基) 硼酸 (1.1g, 7.069mmol) 溶解在无水四氢呋喃 (THF, 20mL) 中之后, 向其中放入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.32g, 0.28mmol) 和 15ml 2M 碳酸钾水溶液 ($\text{K}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$), 将所得溶液回流6小时。在将反应溶液冷却至室温之后, 萃取有机层。将反应溶液浓缩并用乙醇 (EtOH) 重结晶以获得中间体6 (2g, 产率93%)。MS: $[\text{M}+\text{H}]^+ = 457$

[0326] <制备例2. 化合物A1至A9的制备>

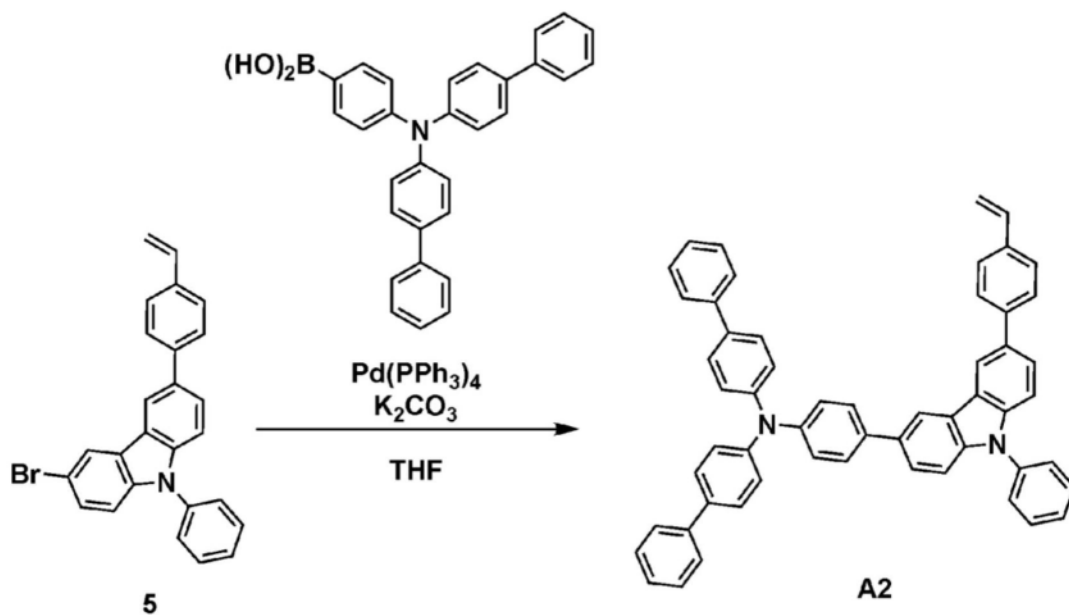
[0327] (1) 化合物A1的制备



[0329] 在将中间体5 (3.65g, 8.615mmol)、4-(二苯基氨基)苯基硼酸 (2.99g, 10.338mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (498mg, 0.431mmol) 和 K_2CO_3 (3.57g, 25.845mmol) 溶解在无水四氢呋喃 (200ml) 和蒸馏水 (100ml) 中之后, 将所得溶液在 70℃ 下搅拌 15 小时。通过使用乙酸乙酯和水萃取有机层。在通过使用 MgSO_4 从有机层中除去水分之后, 通过减压除去溶剂。使获得的材料经受使用乙酸乙酯和己烷的柱色谱法以分离和纯化化合物A1。MS: $[\text{M}+\text{H}]^+ = 589$

[0330] (2) 化合物A2的制备

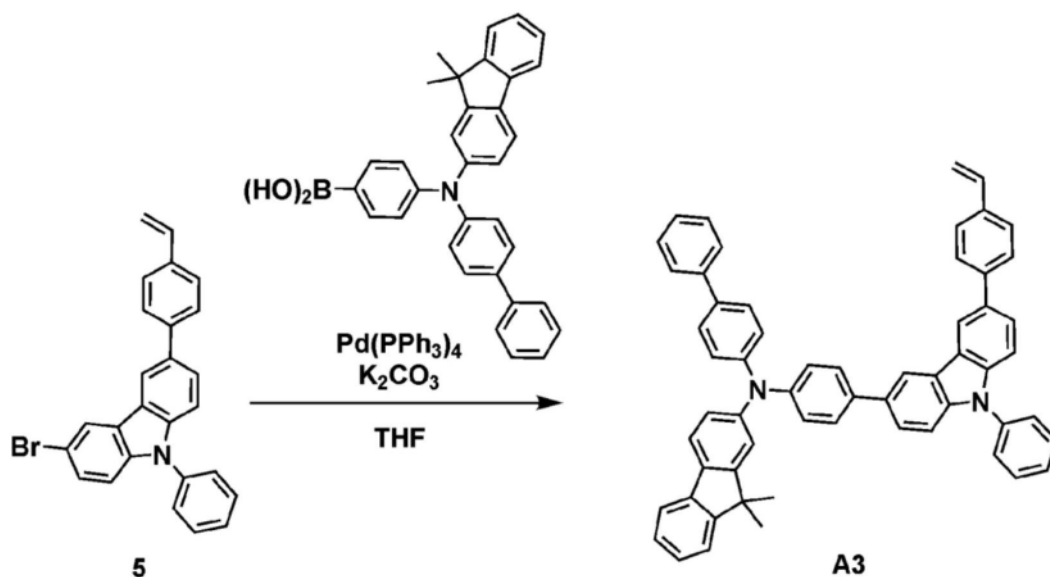
[0331]



[0332] 以与制备化合物A1的方法中相同的方式制备化合物A2,不同之处在于使用4-(二联苯基-4-基氨基)苯基硼酸代替4-(二苯基氨基)苯基硼酸。MS: $[\text{M}+\text{H}]^+=741$

[0333] (3) 化合物A3的制备

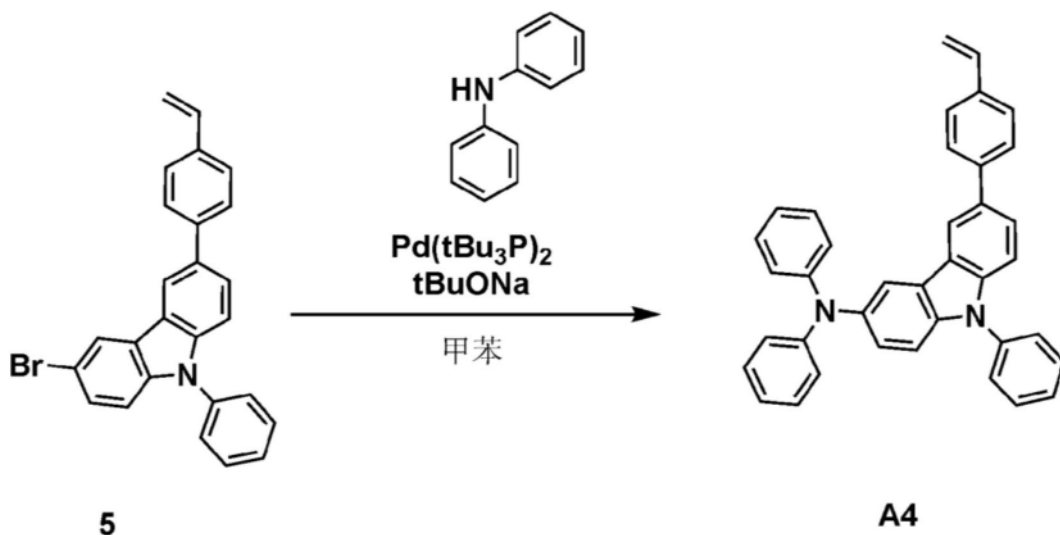
[0334]



[0335] 以与制备化合物A1的方法中相同的方式制备化合物A3,不同之处在于使用4-(联苯基-4-基(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)氨基)苯基硼酸代替4-(二苯基氨基)苯基硼酸。MS: $[\text{M}+\text{H}]^+=782$

[0336] (4) 化合物A4的制备

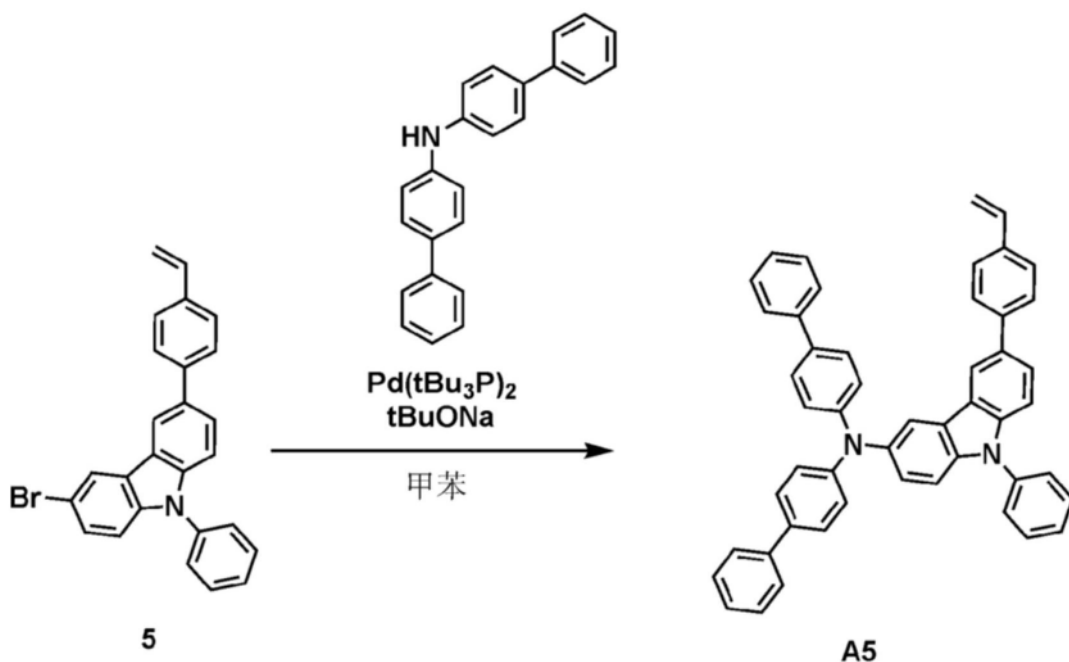
[0337]



[0338] 在将中间体5 (3.65g, 8.615mmol)、二苯胺 (1.74g, 10.338mmol)、 $\text{Pd}(\text{tBu}_3\text{P})_2$ (220mg, 0.431mmol) 和叔丁醇钠 (2.48g, 25.845mmol) 溶解在甲苯 (26ml) 中之后, 将所得溶液在 100°C 下搅拌15小时。通过使用乙酸乙酯和水萃取有机层。在通过使用 MgSO_4 从有机层中除去水分之后, 通过减压除去溶剂。使获得的材料经受使用乙酸乙酯和己烷的柱色谱法以分离和纯化化合物A4。MS: $[\text{M}+\text{H}]^+ = 513$

[0339] (5) 化合物A5的制备

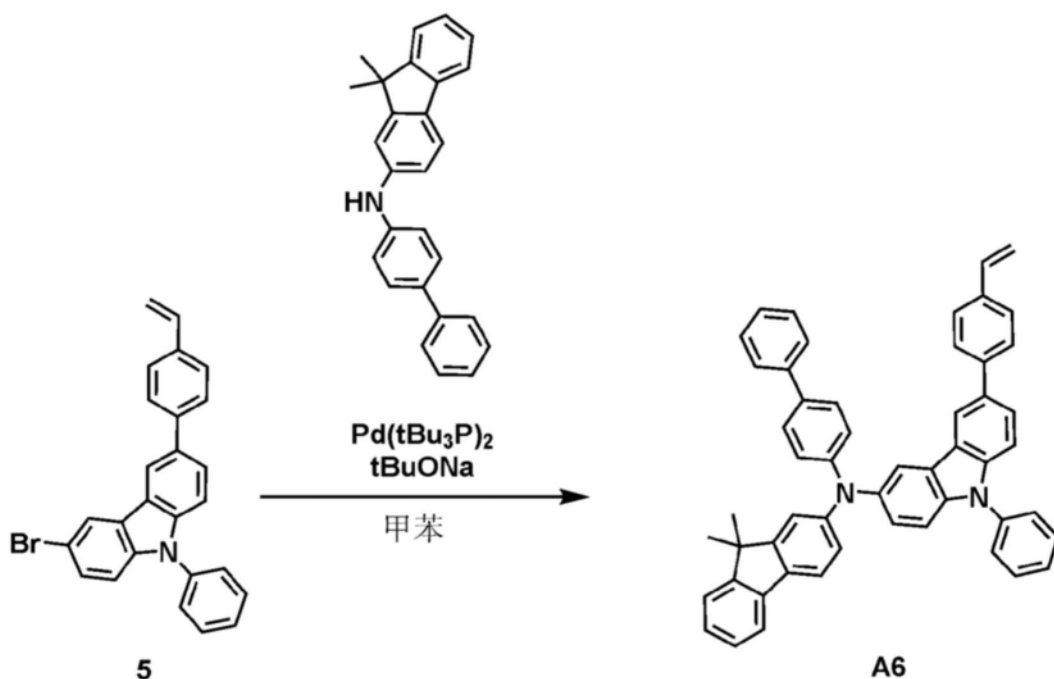
[0340]



[0341] 以与制备化合物A4的方法中相同的方式制备化合物A5, 不同之处在于使用二(联苯基-4-基)胺代替二苯胺。MS: $[\text{M}+\text{H}]^+ = 665$

[0342] (6) 化合物A6的制备

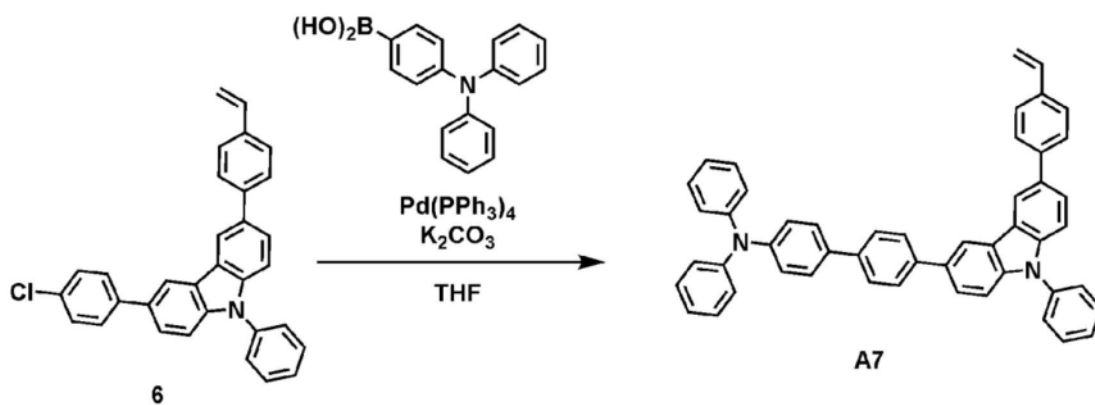
[0343]



[0344] 以与制备化合物A4的方法中相同的方式制备化合物A6,不同之处在于使用N-(联苯基-4-基)-9,9-二甲基-9H-芴-2-胺代替二苯胺。MS: $[\text{M}+\text{H}]^+=705$

[0345] (7) 化合物A7的制备

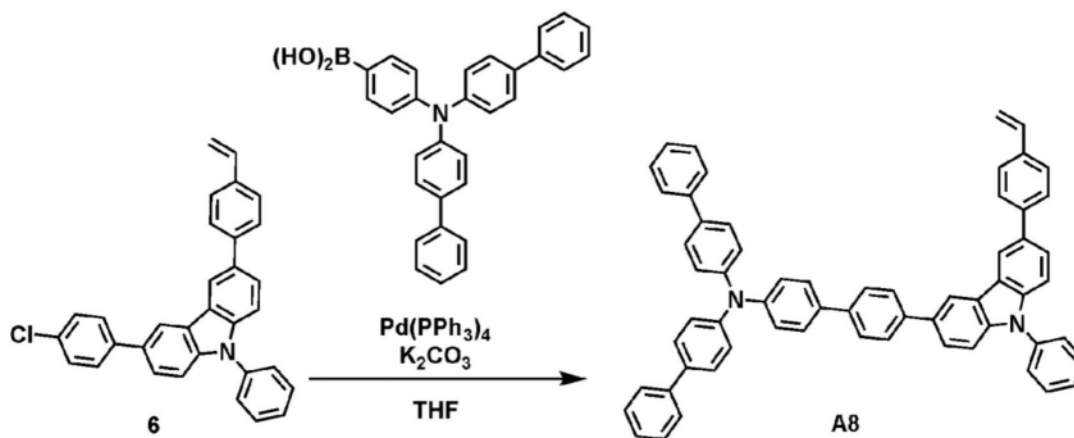
[0346]



[0347] 以与制备化合物A1的方法中相同的方式制备化合物A7,不同之处在于使用中间体6代替中间体5。MS: $[\text{M}+\text{H}]^+=665$

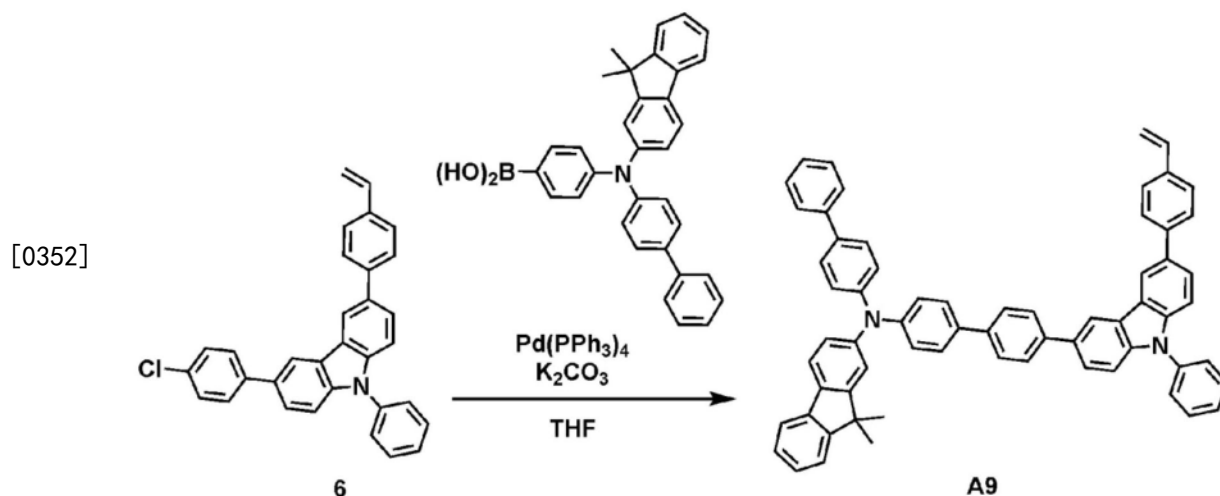
[0348] (8) 化合物A8的制备

[0349]



[0350] 以与制备化合物A2的方法中相同的方式制备化合物A8,不同之处在于使用中间体6代替中间体5。MS: $[M+H]^+ = 817$

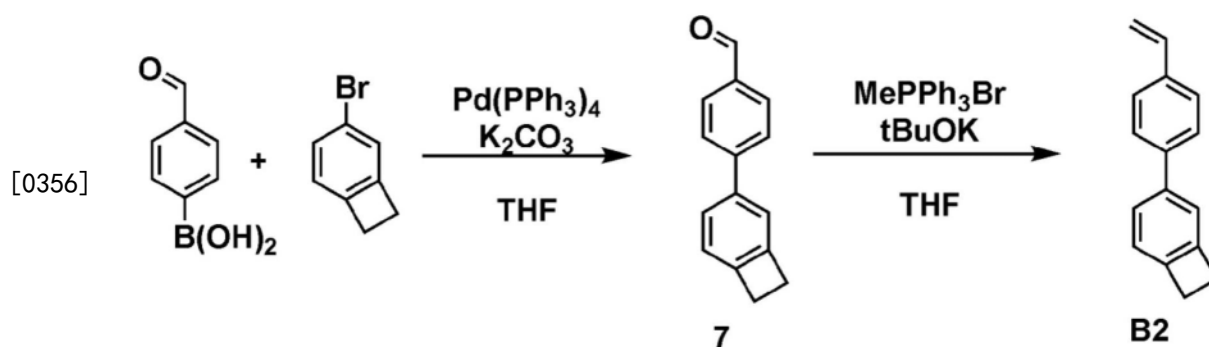
[0351] (9) 化合物A9的制备



[0353] 以与制备化合物A3的方法中相同的方式制备化合物A9,不同之处在于使用中间体6代替中间体5。MS: $[M+H]^+ = 857$

[0354] <制备例3. 化合物B2至B4的制备>

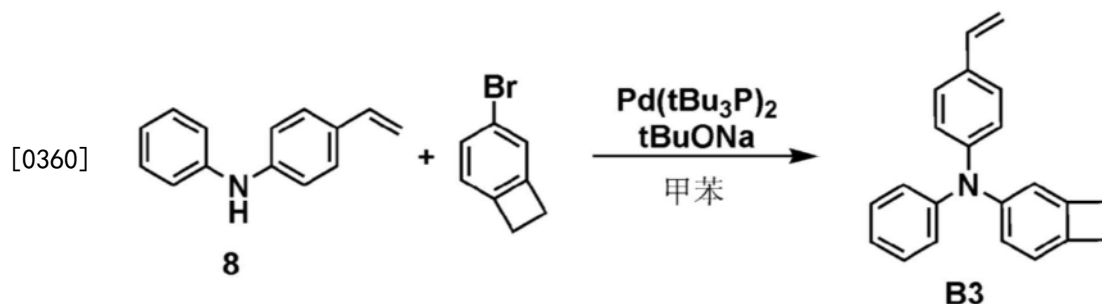
[0355] (1) 化合物B2的制备



[0357] 在将(4-甲酰基苯基)硼酸(4.91g, 32.778mmol)、3-溴双环[4.2.0]辛-1(6), 2,4-三烯(5g, 27.315mmol)、Pd(PPh₃)₄(1.58g, 1.366mmol)和K₂CO₃(11.32g, 81.945mmol)溶解在无水四氢呋喃(200ml)和蒸馏水(100ml)中之后,将所得溶液在70℃下搅拌15小时。通过使用乙酸乙酯和水萃取有机层。在通过使用MgSO₄从有机层中除去水分之后,通过减压除去溶剂。使获得的材料经受使用乙酸乙酯和己烷的柱色谱法以分离和纯化中间体7。MS: $[M+H]^+ = 209$

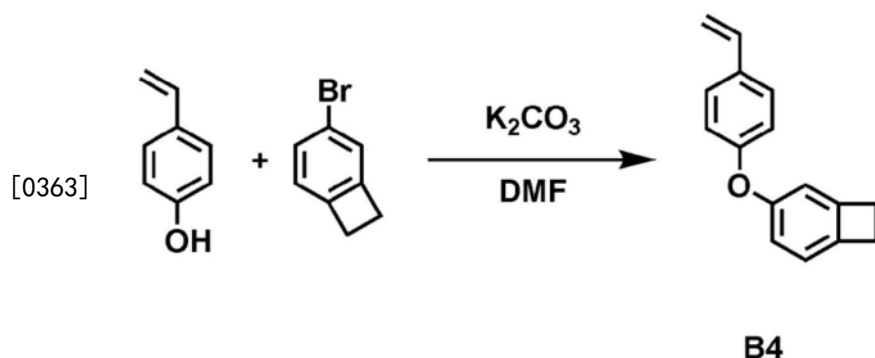
[0358] 将甲基三苯基溴化磷盐(13.41g, 37.532mmol)和叔丁醇钾(4.21g, 37.532mmol)放入无水四氢呋喃(30ml)中,搅拌所得溶液。此后,向其中缓慢滴加溶解在无水四氢呋喃(10ml)中的中间体7(3.90g, 18.766mmol),然后使所得溶液反应4小时。在用碳酸钠水溶液终止反应之后,通过使用二氯甲烷和水萃取有机层,通过使用MgSO₄除去残留的水分。在将反应溶液浓缩之后,使用二氯甲烷和己烷通过柱色谱法制备化合物B2(3.2g, 84%)。MS: $[M+H]^+ = 207$

[0359] (2) 化合物B3的制备



[0361] 在将N-苯基-4-乙烯基苯胺(8g, 40.969mmol)、3-溴双环[4.2.0]辛-1(6), 2,4-三烯(7.61g, 45.588mmol)、Pd(tBu₃P)₂(635mg, 1.243mmol)和叔丁醇钠(9.95g, 103.61mmol)溶解在甲苯(26ml)中之后, 将所得溶液在100℃下搅拌15小时。通过使用乙酸乙酯和水萃取有机层。在通过使用MgSO₄从有机层中除去水分之后, 通过减压除去溶剂。使获得的材料经受使用乙酸乙酯和己烷的柱色谱法以分离和纯化化合物B3。MS: [M+H]⁺=298

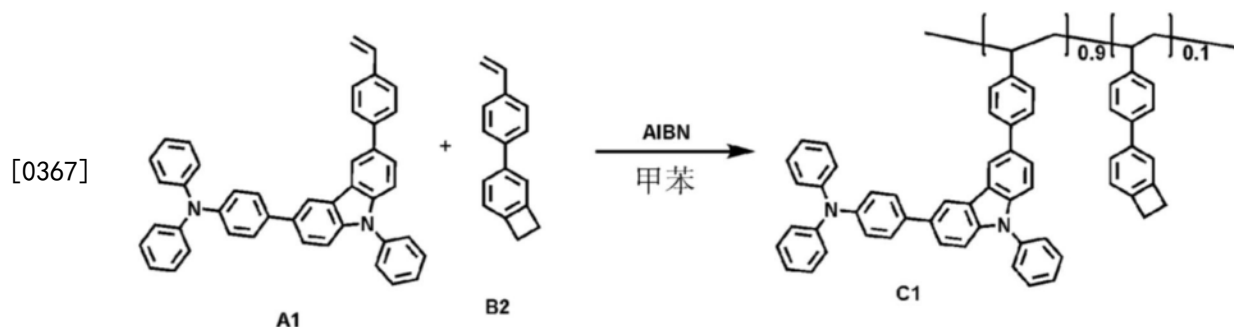
[0362] (3) 化合物B4的制备



[0364] 将4-乙烯基苯酚(3g, 24.968mmol)、3-溴双环[4.2.0]辛-1(6), 2,4-三烯(5.03g, 27.464mmol)和碳酸钾(6.9g, 49.936mmol)放入28ml DMF中, 将所得溶液在140℃下搅拌20小时。通过使用乙酸乙酯和水萃取有机层。在通过使用MgSO₄从有机层中除去水分之后, 通过减压除去溶剂。使获得的材料经受使用乙酸乙酯和己烷的柱色谱法以分离和纯化化合物B4(2.1g)。MS: [M+H]⁺=222

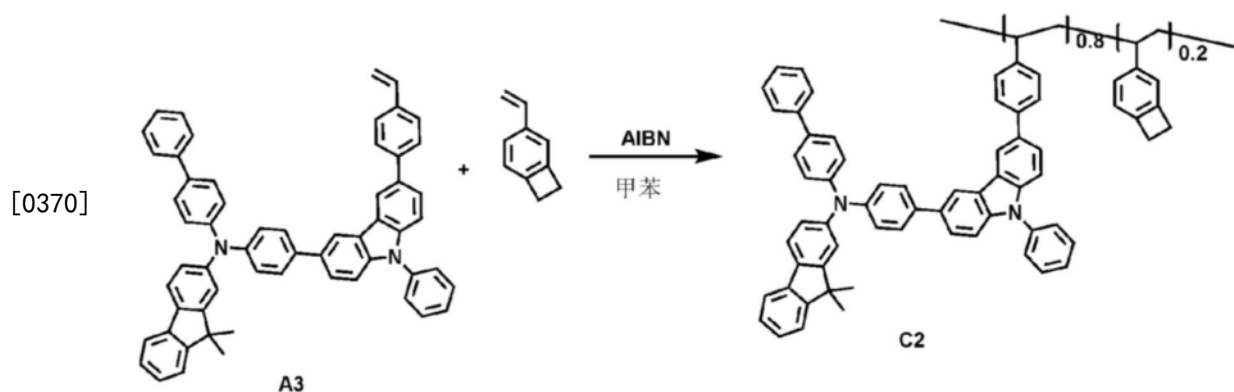
[0365] <制备例4. 聚合物C1至C4的制备>

[0366] (1) 聚合物C1的制备



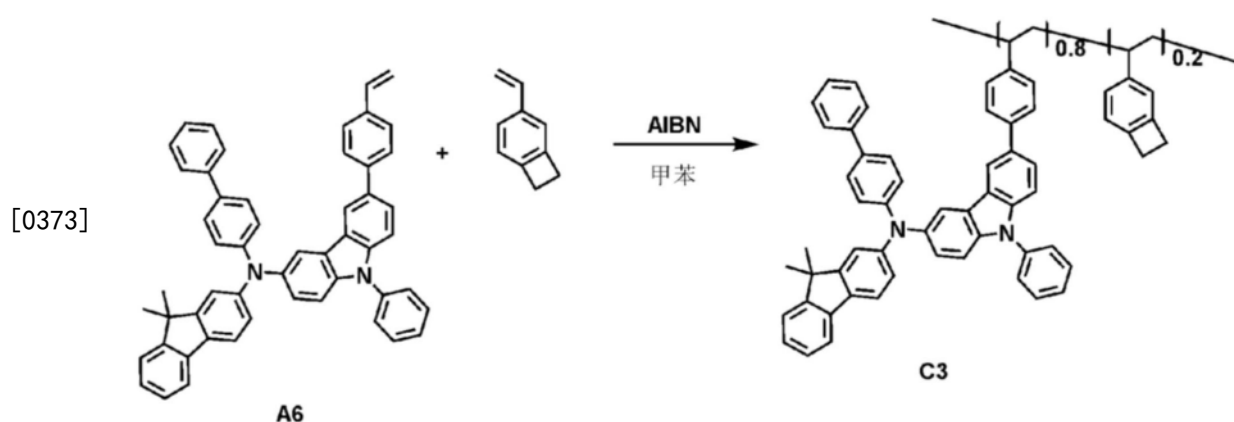
[0368] 将化合物A1(500mg)、化合物B2(94mg)和AIBN(1.2mg)放入甲苯中, 使所得溶液在100℃下在氮取代下反应14小时。将产物在乙酸乙酯中沉淀以制备聚合物C1。Mn=18,900 Mw=30,600

[0369] (2) 聚合物C2的制备



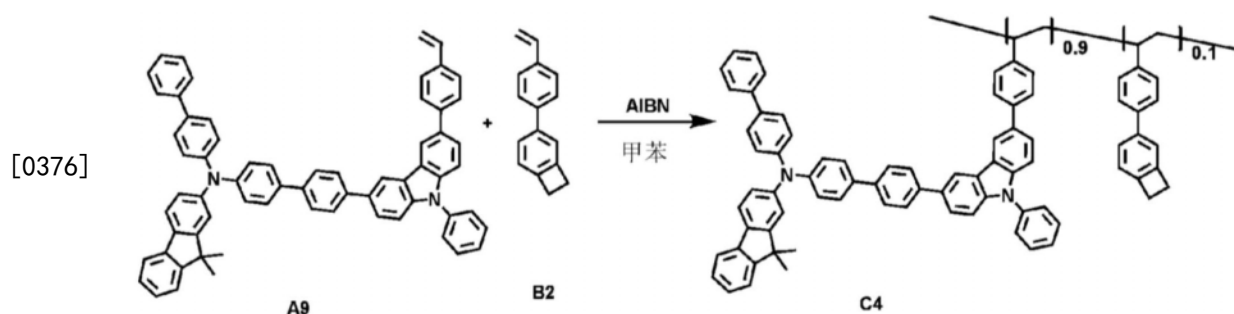
[0371] 以与制备聚合物C1的方法中相同的方式制备聚合物C2,不同之处在于使用化合物A3和4-乙烯基-1,2-二氢丁苯代替化合物A1和化合物B2。 $M_n=25,700M_w=47,900$

[0372] (3) 聚合物C3的制备



[0374] 以与制备聚合物C1的方法中相同的方式制备聚合物C3,不同之处在于使用化合物A6和4-乙烯基-1,2-二氢丁苯代替化合物A1和化合物B2。 $M_n=116,000M_w=247,900$

[0375] (4) 聚合物C4的制备



[0377] 以与制备聚合物C1的方法中相同的方式制备聚合物C4,不同之处在于使用化合物A9代替化合物A1。 $M_n=15,900M_w=25,900$

[0378] <实施例>

[0379] [ITO基底的准备]

[0380] 将薄薄地涂覆有厚度为 $1,500 \text{ \AA}$ 的氧化铟锡(ITO)的玻璃基底放入其中溶解有清洁剂的蒸馏水中并进行超声波清洗。在这种情况下,使用由Fischer Co.制造的产品作为清洁剂,使用经由Millipore Co.制造的过滤器过滤两次的蒸馏水作为蒸馏水。在将ITO清洗30分钟之后,使用蒸馏水重复进行两次超声波清洗10分钟。

[0381] 在用蒸馏水清洗完成之后,使用异丙醇和丙酮溶剂进行超声波清洗,将基底干燥,然后将基底清洗5分钟,然后输送至手套箱。

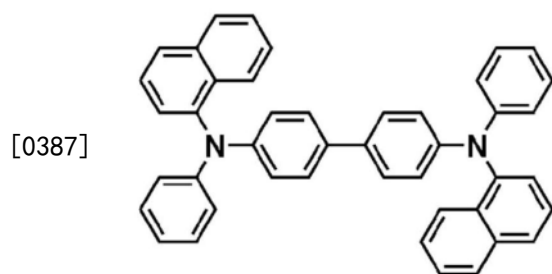
[0382] [器件实施例1]

[0383] 用聚合物C1:以下p掺杂剂(下式M)(重量比为8:2)的2重量%的甲苯墨旋涂(4,000rpm)透明ITO电极的ITO表面并将透明ITO电极在200℃下热处理(固化)30分钟,从而形成厚度为40nm的空穴注入层。此后,将透明ITO电极输送至真空沉积机,然后通过将以下化合物G真空沉积到空穴注入层上而形成厚度为20nm的空穴传输层。

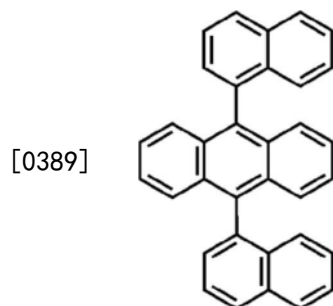
[0384] 随后,将以下化合物H和化合物I(重量比为9:1)在空穴传输层上真空沉积至具有20nm的厚度,从而形成发光层。将化合物J在发光层上真空沉积至具有35nm的厚度,从而形成同时注入和传输电子的层。将LiF和铝在同时注入和传输电子的层上依次沉积至分别具有1nm和100nm的厚度,从而形成阴极。

[0385] 在前述步骤中,将有机材料的沉积速率保持在 $0.4 \text{ \AA}/\text{秒}$ 至 $0.7 \text{ \AA}/\text{秒}$,将阴极的氟化锂和铝的沉积速率分别保持在 $0.3 \text{ \AA}/\text{秒}$ 和 $2 \text{ \AA}/\text{秒}$,将沉积期间的真空度保持在 2×10^{-7} 托至 5×10^{-8} 托,从而制造有机发光器件。

[0386] [化合物G]

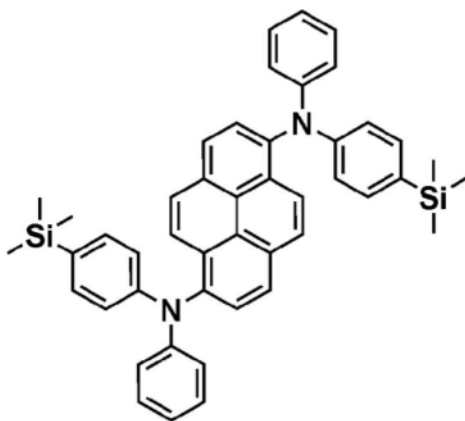


[0388] [化合物H]



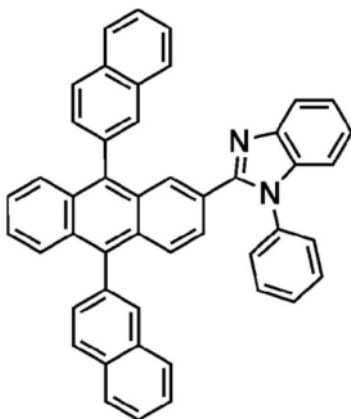
[0390] [化合物I]

[0391]



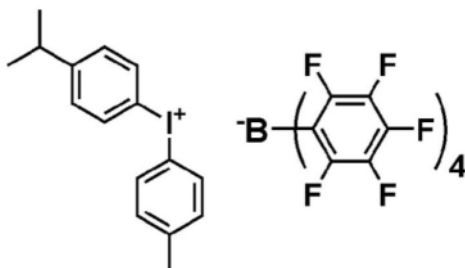
[0392] [化合物J]

[0393]



[0394] [化合物M]

[0395]



[0396] [器件实施例2]

[0397] 以与器件实施例1中的步骤中相同的方式制造有机发光器件,不同之处在于使用聚合物C2:p掺杂剂(重量比为8:2)的2重量%的甲苯墨代替在器件实施例1中的制造步骤中的空穴注入层的成膜期间的聚合物C1:p掺杂剂(重量比为8:2)的2重量%的甲苯墨。

[0398] [器件实施例3]

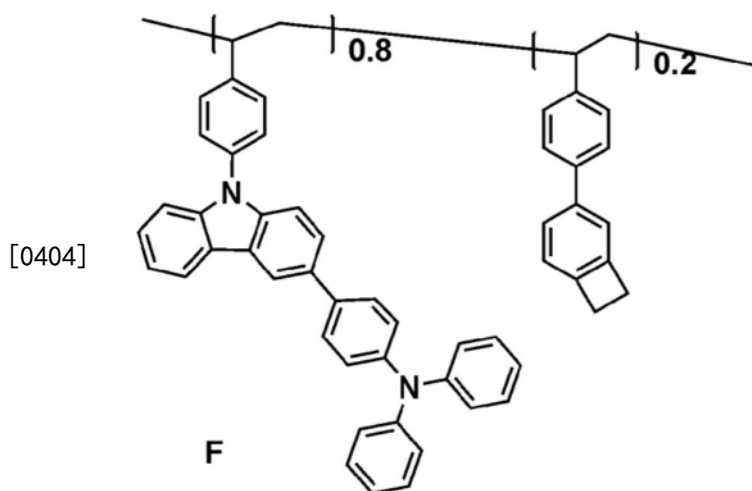
[0399] 以与器件实施例1中的步骤中相同的方式制造有机发光器件,不同之处在于使用聚合物C3:p掺杂剂(重量比为8:2)的2重量%的甲苯墨代替在器件实施例1中的制造步骤中的空穴注入层的成膜期间的聚合物C1:p掺杂剂(重量比为8:2)的2重量%的甲苯墨。

[0400] [器件实施例4]

[0401] 以与器件实施例1中的步骤中相同的方式制造有机发光器件,不同之处在于使用聚合物C4:p掺杂剂(重量比为8:2)的2重量%的甲苯墨代替在器件实施例1中的制造步骤中的空穴注入层的成膜期间的聚合物C1:p掺杂剂(重量比为8:2)的2重量%的甲苯墨。

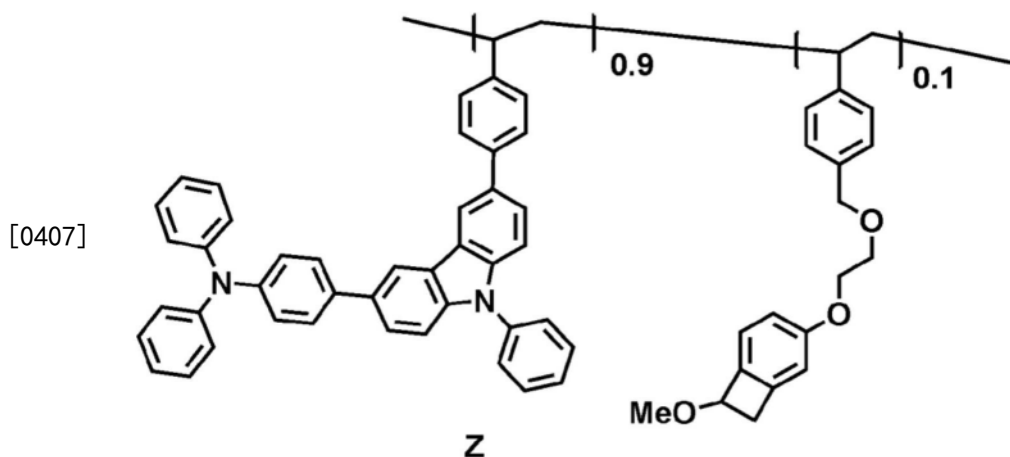
[0402] [比较器件实施例1]

[0403] 以与器件实施例1中的步骤中相同的方式制造有机发光器件,不同之处在于使用以下聚合物F:p掺杂剂(重量比为8:2)的2重量%的甲苯墨代替在器件实施例1中的制造步骤中的空穴注入层的成膜期间的聚合物C1:p掺杂剂(重量比为8:2)的2重量%的甲苯墨。



[0405] [比较器件实施例2]

[0406] 以与器件实施例1中的步骤中相同的方式制造有机发光器件,不同之处在于使用以下聚合物Z:p掺杂剂(重量比为8:2)的2重量%的甲苯墨代替在器件实施例1中的制造步骤中的空穴注入层的成膜期间的聚合物C1:p掺杂剂(重量比为8:2)的2重量%的甲苯墨。



[0408] 当向器件实施例1至4以及比较器件实施例1和2中制造的有机发光器件施加电流时,测量电压、效率和使用寿命,结果示于下[表1]中。T95意指当将在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 的光密度下的初始亮度设定为100%时亮度降低至95%所花费的时间。此外,EQE为通过以下获得的值:在向器件施加电压使得电流密度变为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时使用分光辐射度计CS-1000(由Konica Minolta Optics, Inc.制造)测量光谱辐射亮度谱,由获得的光谱辐射亮度谱计算外量子效率。

[0409] [表1]

[0410]

	电压 (V) (@10mA/cm ²)	电流密度 (mA/cm ²)	EQE (%)(@10mA/cm ²)	使用寿命 (T95, 小时) (@20mA/cm ²)
器件实施例1	5.81	10	4.1	29
器件实施例2	5.27	10	5.0	50
器件实施例3	5.31	10	4.0	46
器件实施例4	5.01	10	4.4	45
比较器件实施例1	7.23	10	2.1	20
比较器件实施例2	6.75	10	3.5	22

[0411] 如表1所示,可以看出,与比较器件实施例1和2相比,其中根据本说明书的使用包含由式1表示的第一单元和由式2表示的第二单元的聚合物的涂覆组合物用作用于空穴注入层的材料的情况在效率和使用寿命二者方面均表现出优异的效果。

[0412] 因此,可以看出,由于根据本说明书的使用包含由式1表示的第一单元和由式2表示的第二单元的聚合物的涂覆组合物在涂层的均匀性和膜的稳定性方面是优异的,因此可以通过使用所述涂覆组合物来改善有机发光器件的性能。

[0413] 虽然以上已经描述了本发明的优选示例性实施方案,但本发明不限于此,并且可以在本发明的权利要求书和详细描述的范围做出和进行各种修改,并且这些修改也落入本发明的范围内。

701
601
501
401
301
201
101

图1