

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780052480.4

[43] 公开日 2010 年 2 月 3 日

[11] 公开号 CN 101641422A

[22] 申请日 2007.12.26

[21] 申请号 200780052480.4

[30] 优先权

[32] 2007.5.17 [33] KR [31] 10-2007-0048246

[86] 国际申请 PCT/KR2007/006828 2007.12.26

[87] 国际公布 WO2008/143387 英 2008.11.27

[85] 进入国家阶段日期 2009.9.30

[71] 申请人 第一毛织株式会社

地址 韩国庆尚北道

[72] 发明人 郑成显 蔡美荣 柳银善 金亨宣
金南洙 金永勋 李镐在

[74] 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司

代理人 王 琦 王珍仙

权利要求书 10 页 说明书 29 页 附图 4 页

[54] 发明名称

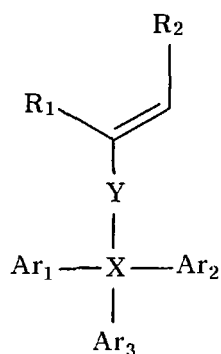
具有硅和/或锡的乙烯基类聚合物及使用该聚合物的有机发光二极管

[57] 摘要

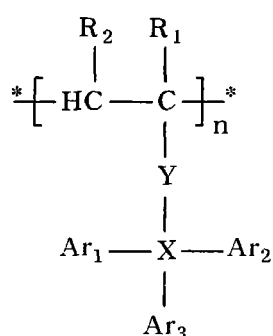
本发明公开了一种用于 OLED 有机层的具有硅和/或锡的乙烯基类聚合物。所述聚合物可溶于有机溶剂中，能够发出从红光到蓝光波长的荧光和磷光以便用于 OLED 中有机发光层的主体材料。

1、一种用于有机发光二极管的有机层的聚合物，包括由以下通式 2 表示并通过聚合由以下通式 1 表示的单体形成的重复单元

[通式 1]



[通式 2]

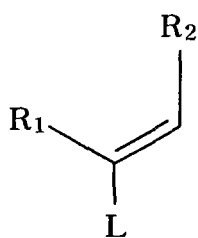


(在通式 1 和 2 中，X 表示硅 (Si) 或锡 (Sn)；Ar₁、Ar₂ 和 Ar₃ 可相同或不同，且各自表示 C1 ~ C30 取代或未取代的烷基、C1 ~ C30 取代或未取代的酰基、C1 ~ C30 取代或未取代的烷氧羰基、C1 ~ C30 取代或未取代的烷氧基、C2 ~ C30 取代或未取代的烯基、C2 ~ C30 取代或未取代的炔基、C2 ~ C30 取代或未取代的烷基羧基、C6 ~ C30 取代或未取代的芳基、C6 ~ C30 取代或未取代的芳烷基、C6 ~ C30 取代或未取代的芳烷氧基、C2 ~ C30 取代或未取代的杂芳基、C2 ~ C30 取代或未取代的杂芳氧基、C6 ~ C30 取代或未取代的芳氧基以及 C4 ~ C30 取代或未取代的环烷基；Y 为单键，且表示亚烷基 (优选 C1 ~ C20，更优选 C1 ~ C12，更进一步优选 C1 ~ C8，例如亚甲基、亚乙基、亚丙基等)、亚芳基 (优选 C6 ~ C30，更优选 C6 ~ C20，更进一步优选 C6 ~ C12，例如亚苯基、亚联苯基、亚萘基等)、氧化亚烷基 (优选 C1 ~ C20，更优选 C1 ~ C12，更进一步优选 C1 ~ C8，例如氧化亚甲基、氧化亚乙基等)、亚芳醚基 (优选 C6 ~ C20，更优选 C6 ~ C16，更进一步优选 C6 ~ C12，例如亚苯醚基、亚联苯醚基、亚萘醚基等)、氧羰基、酰基氨基、尿烷基等，且这些二价有机基团还可由上述取代基取代；R₁ 和 R₂ 可相同或不同，并各自表示氢原子或单价取代基，即烷基 (优选 C1 ~ C20)、烯基 (优选 C2 ~ C20)、芳基 (优选 C6 ~ C30)、烷氧基 (优选 C1 ~ C20)、

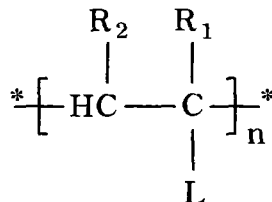
芳氧基（优选 C6~C20）、氧杂基（优选 C2~C20）、甲硅烷氧基（优选 C3~C40）、酰基（优选 C1~C20）、烷氧基羰基（优选 C2~C20）、酰氧基（优选 C2~C20）、酰氨基（优选 C2~C20）、烷氧基羰基氨基（优选 C2~C20）、芳氧基羰基氨基（优选 C7~C20）、氨磺酰氨基（优选 C1~C20）、磺酰基（优选 C0~C20）、烷硫基（优选 C1~C20）、芳硫基（优选 C6~C20）、杂环硫醇基（优选 C1~C20）、磺酰基（优选 C1~C20）、酰脲基（优选 C1~C20）、磷酰胺基（优选 C1~C20）、羟基、卤素、氰基、砜基、羧基、硝基、杂原子、甲硅烷基（优选 C3~C40）等）。

2、一种用于有机发光二极管的有机层的聚合物，包括由通式 2 表示并通过聚合由通式 1 表示的单体形成的重复单元，以及由以下通式 4 表示并通过聚合由以下通式 3 表示的单体形成的重复单元

[通式 3]



[通式 4]



（在通式 3 和 4 中，L 表示能被以下基团取代的呋唑、三苯胺、苯基、萘基、蒽基、吡啶基等，所述基团选自由氰基（-CN）、羟基（-OH）、可由 C1~C6 烷氧基羰基取代的 C1~C30 烷氧基羰基、C1~C30（二）烷氨基羰基、C1~C30 烷基羰基、卤素、羟基、甲硅烷基、C1~C30 烷基、C6~C18 芳基、C1~C30 烷氧基、C1~C30 烷氧基羰基、C1~C30 酰氧基和 C1~C30 烷基羰基构成的组中；R₁ 和 R₂ 可相同或不同，并各自表示氢原子或单价取代基，即烷基（优选 C1~C20）、烯基（优选 C2~C20）、芳基（优选 C6~C30）、烷氧基（优选 C1~C20）、芳氧基（优选 C6~C20）、氧杂基（优选 C2~C20）、甲硅烷氧基（优选 C3~C40）、酰基（优选 C1~C20）、烷氧基羰基（优选 C2~C20）、酰氧基（优选 C2~C20）、酰氨基（优选

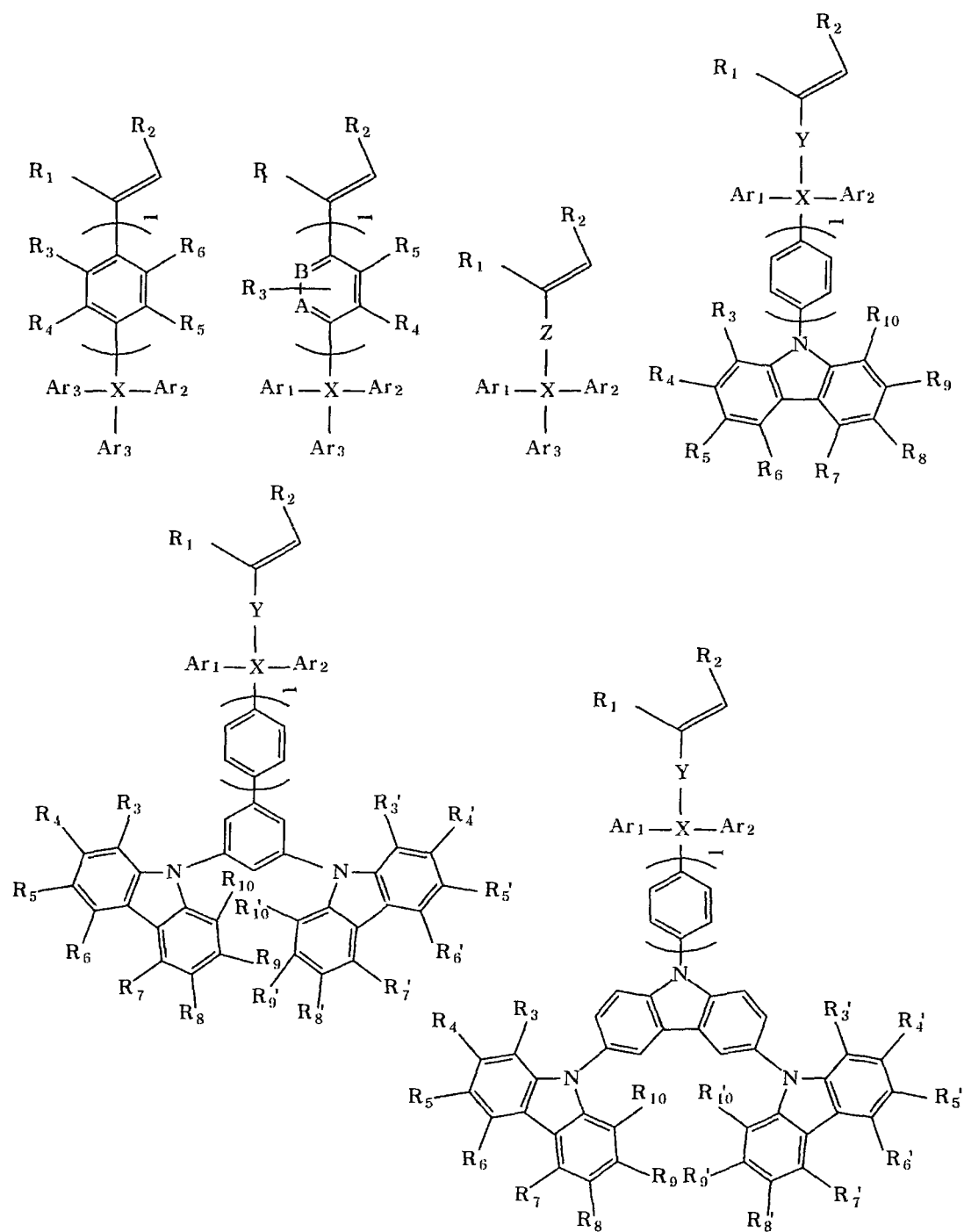
C2 ~ C20)、烷氧基羰基氨基(优选 C2 ~ C20)、芳氧基羰基氨基(优选 C7 ~ C20)、氨磺酰氨基(优选 C1 ~ C20)、磺酰基(优选 C0 ~ C20)、烷硫基(优选 C1 ~ C20)、芳硫基(优选 C6 ~ C20)、杂环硫醇基(优选 C1 ~ C20)、磺酰基(优选 C1 ~ C20)、酰脲基(优选 C1 ~ C20)、磷酰胺基(优选 C1 ~ C20)、羟基、卤素、氰基、砷基、羧基、硝基、杂原子、甲硅烷基(优选 C3 ~ C40)等)。

3、根据权利要求2所述的聚合物,其中由通式2表示的重复单元形成整体所述聚合物的至少 0.5wt%或更多。

4、根据权利要求2所述的聚合物,其中由通式4表示的重复单元形成整体所述聚合物的至少 0.5wt%或更多。

5、根据权利要求1或2所述的聚合物,其中由通式1表示的单体选自由以下通式5表示的单体的组中

[通式5]

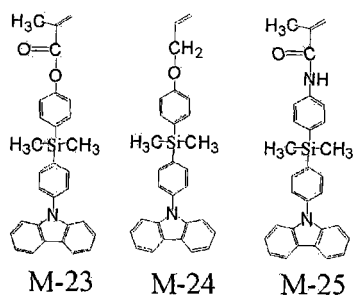
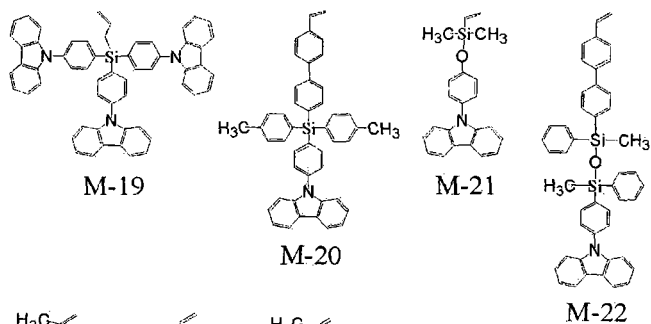
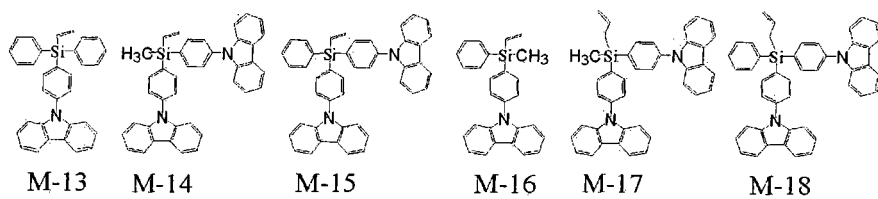
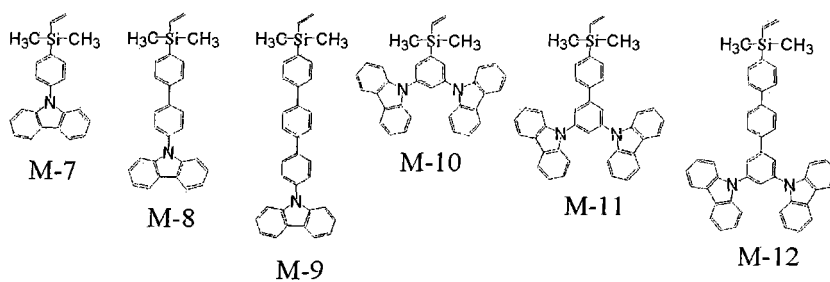
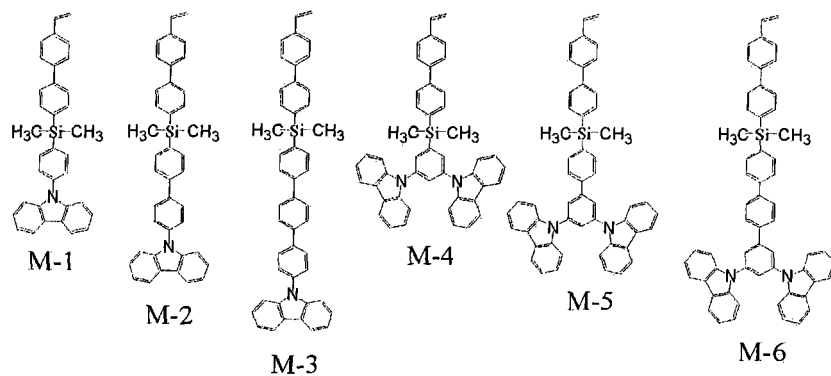


(在通式 5 中, X、Y、Ar₁、Ar₂、Ar₃、R₁ 和 R₂ 各自表示与通式 1 中限定相同的基团; Z 不存在或为 C1 ~ C30 取代或未取代的烷基、C1 ~ C30 取代或未取代的酰基、C1 ~ C30 取代或未取代的烷氧基羰基、C1 ~ C30 取代或未取代的烷氧基、C2 ~ C30 取代或未取代的烯基、C2 ~ C30 取代或未取代的炔基、C2 ~ C30 取代或未取代的烷基羧基以及取代或未取代的环烷基; A 和 B 中至少一个包括氮原子; R₃ ~ R₁₀ 和 R'₃ ~ R'₁₀ 可相同或不同, 且各自表示

C1 ~ C30 取代或未取代的烷基、C1 ~ C30 取代或未取代的酰基、C1 ~ C30 取代或未取代的烷氧基羰基、C1 ~ C30 取代或未取代的烷氧基、C2 ~ C30 取代或未取代的烯基、C2 ~ C30 取代或未取代的炔基、C2 ~ C30 取代或未取代的烷基羧基、C6 ~ C30 取代或未取代的芳基、C6 ~ C30 取代或未取代的芳烷基、C6 ~ C30 取代或未取代的芳烷氧基、C2 ~ C30 取代或未取代的杂芳基、C2 ~ C30 取代或未取代的杂芳氧基、C6 ~ C30 取代或未取代的芳氧基、C4 ~ C30 取代或未取代的环烷基、-N(R)(R') (其中 R 和 R' 独立地表示氢、C1 ~ C30 烷基、C6 ~ C30 芳基或 C2 ~ C30 杂芳基)、氰基、羟基和羧基; 在此, $R_3 \sim R'_{10}$ 的两个或更多个相邻基团可连接成环; 1 为 0 ~ 10 的整数)。

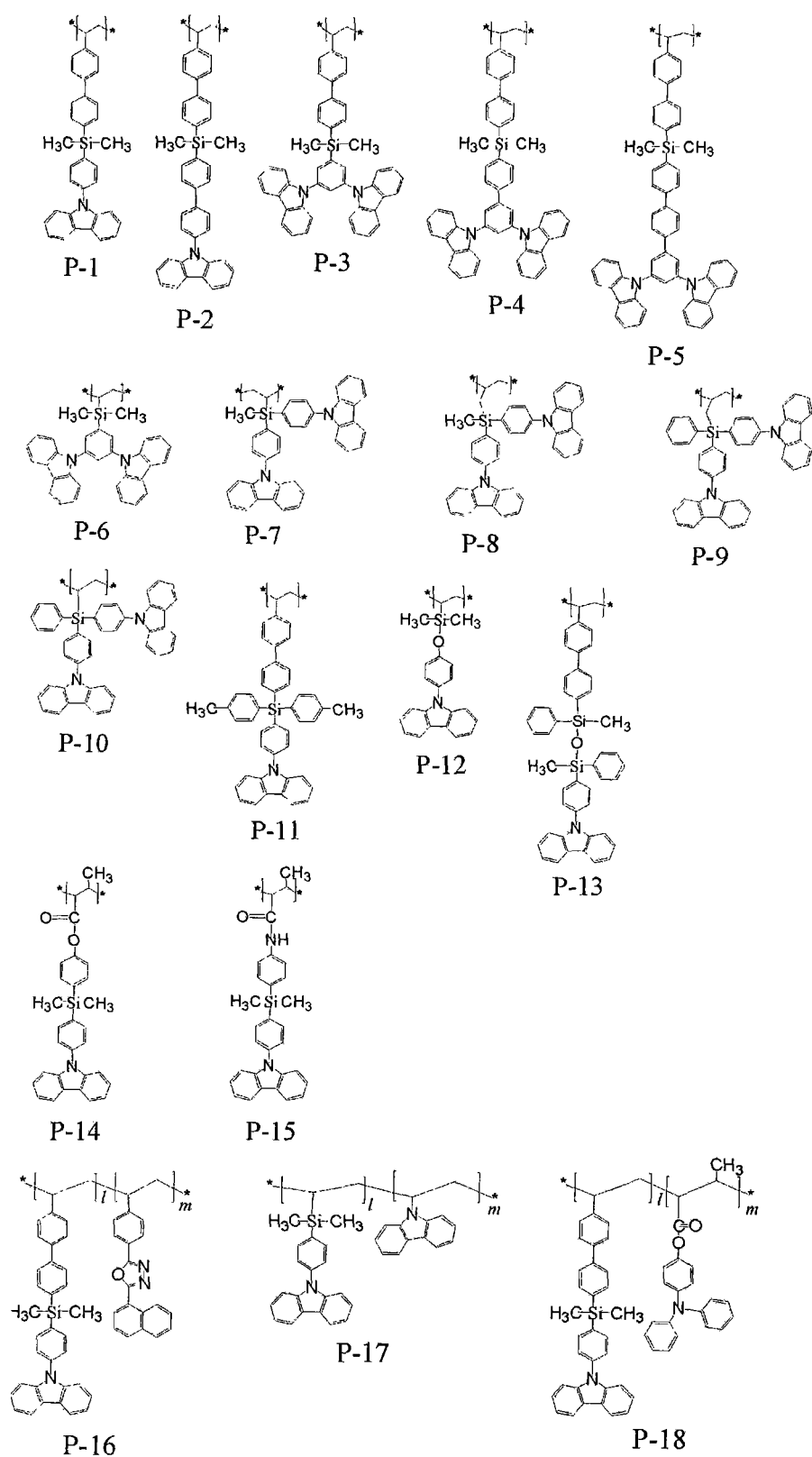
6、根据权利要求 1 或 2 所述的聚合物, 其中由通式 1 表示的单体选自以下化学式 1 表示的单体的组中

[化学式 1]



7、根据权利要求 1 或 2 所述的聚合物，其中由通式 2 表示的重复单元选自由以下化学式 2 表示的重复单元的组中。

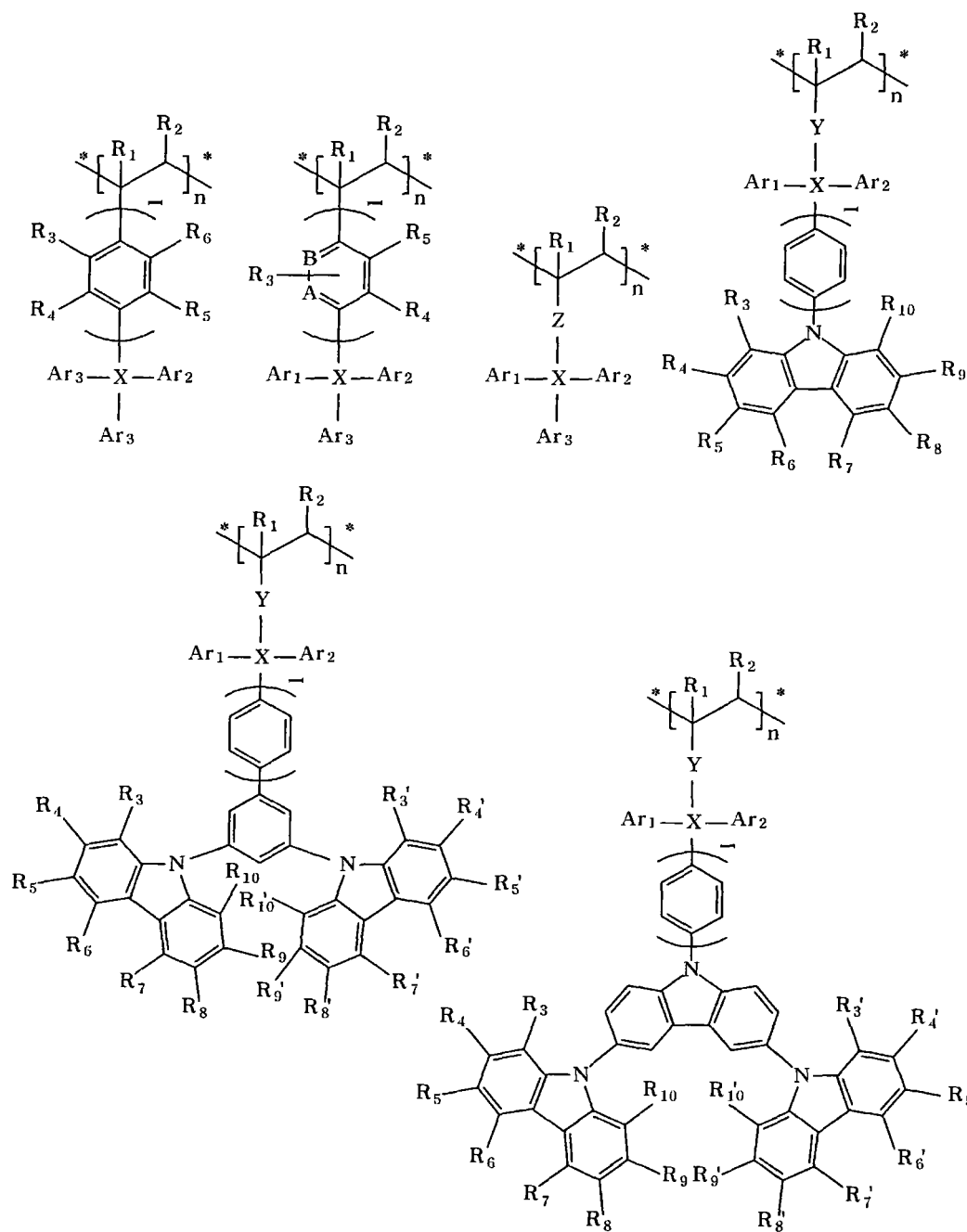
[化学式 2]



。

8、根据权利要求 5 所述的聚合物，其中通过聚合由通式 5 表示的单体形成的重复单元由以下化学式 3 表示

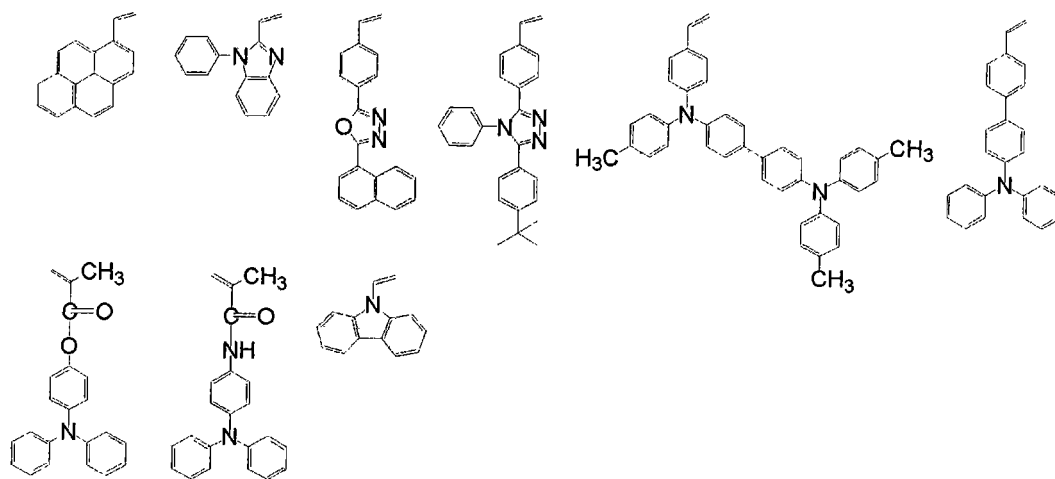
[化学式 3]



(在化学式 3 中, X 、 Y 、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 $R_1 \sim R'_{10}$ 和 1 各自表示与权利要求 5 的通式 5 中相同, 且 n 为 1 ~ 1000000 的整数)。

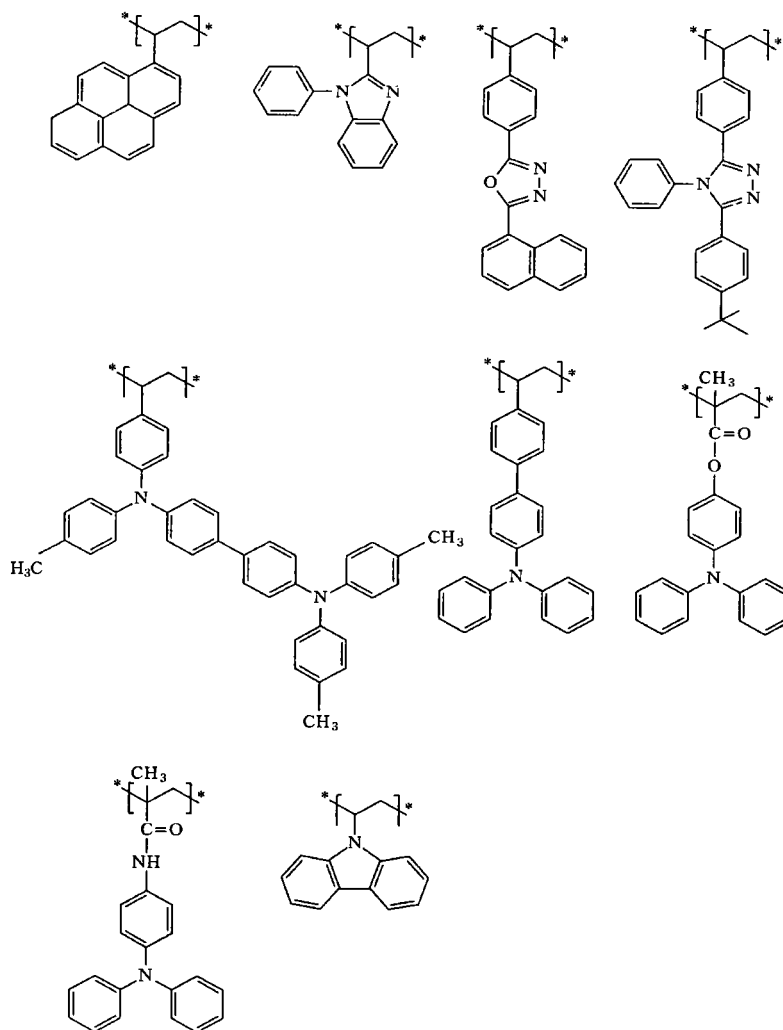
9、根据权利要求 1 或 2 所述的聚合物, 其中由通式 3 表示的单体由以下化学式 4 表示

[化学式 4]



10、根据权利要求 2 所述的聚合物，其中由通式 4 表示的重复单元是由以下化学式 5 表示的重复单元

[化学式 5]



11、根据权利要求 1 或 2 所述的聚合物，其中所述聚合物的重均分子量为 1000 ~ 5000000。

12、根据权利要求 1 或 2 所述的聚合物，其中所述聚合物的数均分子量 500 ~ 2000000。

13、一种有机发光二极管，包括一对电极以及包含根据权利要求 1 ~ 12 中任何一项所述的聚合物作为一种组分的有机层。

具有硅和/或锡的乙烯基类聚合物及使用该聚合物的有机发光二极管技术领域

本发明涉及一种包括硅和/或锡的乙烯基类聚合物，更具体地，涉及一种用于形成有机发光二极管的发光层的包括硅和锡的乙烯基类聚合物。

背景技术

相对于薄膜晶体管-液晶显示器(TFT-LCD)，有机发光二极管(OLED)具有多种优点，例如驱动需要的电压更低、形状变小、视角宽、响应时间更快等。此外，与TFT-LCD相比，OLED提供等效或更优异的图像质量，尤其是小型和中型尺寸，而且通过简单的制造工艺制造，这使得其与其它类型的显示装置相比具有有竞争力的价格。具有这些优点，它已作为显示技术的下一走向而成为关注点。

OLED包括在透明玻璃基板上形成氧化铟锡(ITO)透明电极图案作为阳极的下基板、在基板上形成金属电极作为阴极的上基板以及布置在上基板和下基板之间的有机发光材料。由于这种结构，当在透明电极和金属电极之间施加电压时，电流流过有机发光材料，使得OLED发光。

用于OLED的有机发光材料在1987年首次由Eastman Kodak公司开发，将诸如芳族二胺和铝络合物等小分子用作发光层材料(Applied Physics Letters, Vol. 51, p 913, 1987)。同时，使用这种材料的OLED首次由C. W. Tang等人作为具有实用性能的装置进行报道(Applied Physics Letters, Vol. 51, No. 12, pp 913-915, 1987)。

这些文件公开了一种有机发光层，具有二胺衍生物薄膜(空穴传输层)和Alq3(三(8-羟基-喹啉)铝)薄膜(电子传输发光层)的堆叠结构。

上述用于发光层的材料与低分子量发光材料不同，均为可溶于普通溶剂

的聚合物，且可通过涂布法形成发光层。

最近，已提议了多种聚合物发光材料（例如 Advanced Materials, Vol.12, pp 1737-1750, 2000）。

在使用聚合物发光材料通过涂布制造装置时，与使用低分子真空沉积不同，聚合物发光材料提供以下优点：可简化制造工艺，并可易于制造大尺寸装置。

当对 OLED 施加电场时，使得空穴和电子从阳极和阴极注入，这些空穴和电子在发光层内重组成为激子。

然后，激子在变为基态时发光。

发光机理可分为两类：使用单线态激子的荧光和使用三线态激子的磷光。

最近，已报道了磷光材料和荧光材料可用作 OLED 的发光材料（D.F. O'Brien 等, Applied Physics Letters, 74 (3), pp 442-444, 1999; M.A. Baldo 等, Applied Physics Letters, 75 (1), pp 4-6, 1999）。磷光基于以下机理：在电子由基态跃迁至激发态后，通过系统间跨越发生单线态激子至三线态激子的非发射跃迁，然后，发生三线态激子至基态的跃迁，同时发光。

在此，由于三线态激子在跃迁中禁止直接自旋至基态，因此它们在电子自旋翻转后跃迁至基态。由此，磷光相比荧光具有较长的寿命（发光时间）。

即，荧光仅具有几纳秒的发光持续时间，而磷光具有几微秒的相对长的持续时间。

由量子力学来看，当来自阳极的空穴与来自阴极的电子在 OLED 内重新结合为激子时，单线态和三线态的产生比例为 1:3，这意思是指产生的三线态激子是单线态激子的三倍。

因此，在荧光中，25%的激子为激发单线态（75%为三线态），因而限制了发光效率。然而在磷光中，75%的三线态激子和 25%的激发单线态激子可一起使用，这在理论上能够得到 100%的内部量子效率。

由此，磷光材料在实际使用中的发光效率为荧光材料的 3 倍。

对于具有上述结构的 OLED，发光颜料（掺杂剂）可加入到发光层（主体）中以改善发光效率和稳定性。

在这种情况下，发光装置的效率和性能可根据用于发光层的主体类型改变。如对发光层（主体）的研究提议，单分子有机主体材料的实例包括萘、蒽、菲、并四苯、苝、苯并苝、1,2-苯并菲、二苯并[a,i]菲、咔唑、芴、联苯、三联苯、苯并菲氧化物、二卤代联苯、反-芪和 1,4-二苯基丁二烯。

聚合物主体还可通过合成包括如以上作为实例提议的分子的聚合物实现相同功能。

尽管在 OLED 技术领域已取得进展，但仍需要进一步提高发光效率、色纯度和电稳定性。

而且，当前在技术上的进展还不足以实现大尺寸发光装置。

因此，仍需要能够解决上述常规材料的问题的聚合物发光材料。

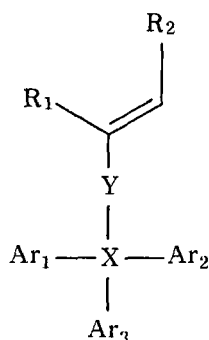
发明内容

因此，鉴于以上常规技术问题设计本发明，而且本发明的一个方面是提供一种用于 OLED 有机层的包括硅和/或锡的乙烯基类聚合物，该乙烯基类聚合物可溶于有机溶剂中并能发出从红色到蓝色波长的荧光和磷光以使用于 OLED 中有机发光层的主体材料。

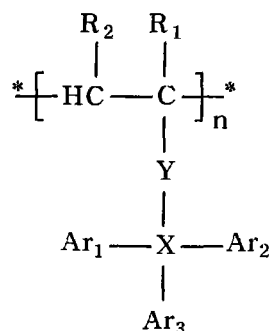
根据本发明的一个方面，通过对 OLED 的有机层提供包括硅和/或锡的乙烯基类聚合物能实现上述和其它目的，所述包括硅和/或锡的乙烯基类聚合物包括由以下通式 2 表示并通过聚合由以下通式 1 表示的单体形成的重复单元。

根据本发明的另一个方面，用于 OLED 有机层的包括硅和/或锡的乙烯基类聚合物包括由以下通式 2 表示并通过聚合由以下通式 1 表示的单体形成的重复单元，以及由以下通式 4 表示并通过聚合由以下通式 3 表示的单体形成的重复单元。

[通式 1]



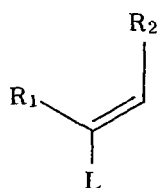
[通式 2]



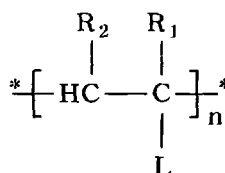
(在通式 1 和 2 中, X 表示硅 (Si) 或锡 (Sn); Ar₁、Ar₂ 和 Ar₃ 可相同或不同, 且各自表示 C1 ~ C30 取代或未取代的烷基、C1 ~ C30 取代或未取代的酰基、C1 ~ C30 取代或未取代的烷氧羰基、C1 ~ C30 取代或未取代的烷氧基、C2 ~ C30 取代或未取代的烯基、C2 ~ C30 取代或未取代的炔基、C2 ~ C30 取代或未取代的烷基羰基、C6 ~ C30 取代或未取代的芳基、C6 ~ C30 取代或未取代的芳烷基、C6 ~ C30 取代或未取代的芳烷氧基、C2 ~ C30 取代或未取代的杂芳基、C2 ~ C30 取代或未取代的杂芳氧基、C6 ~ C30 取代或未取代的芳氧基以及 C4 ~ C30 取代或未取代的环烷基; Y 为单键并表示亚烷基 (优选 C1 ~ C20, 更优选 C1 ~ C12, 更进一步优选 C1 ~ C8, 例如亚甲基、亚乙基、亚丙基等)、亚芳基 (优选 C6 ~ C30, 更优选 C6 ~ C20, 更进一步优选 C6 ~ C12, 例如亚苯基、亚联苯基、亚萘基等)、氧化亚烷基 (优选 C1 ~ C20, 更优选 C1 ~ C12, 更进一步优选 C1 ~ C8, 例如氧化亚甲基、氧化亚乙基等)、亚芳醚基 (oxyarylene) (优选 C6 ~ C20, 更优选 C6 ~ C16, 更进一步优选 C6 ~ C12, 例如亚苯醚基、亚联苯醚基、亚萘醚基等)、氧羰基 (oxycarbonyl group)、酰基氨基 (amide group)、尿烷基 (urethane group) 等, 且这些二价有机基团还可由上述取代基取代; R₁ 和 R₂ 可相同或不同, 并各自表示氢原子或单价取代基, 即烷基 (优选 C1 ~ C20)、烯基 (优选 C2 ~ C20)、芳基 (优选 C6 ~ C30)、烷氧基 (优选 C1 ~ C20)、芳氧基 (优选 C6 ~ C20)、氧杂基 (hetero-oxy group) (优选 C2 ~ C20)、甲硅烷氧基 (优选 C3 ~ C40)、酰基 (优选 C1 ~ C20)、烷氧基羰基 (优选 C2 ~ C20)、

酰氧基（优选 C2 ~ C20）、酰氨基（优选 C2 ~ C20）、烷氧基羰基氨基（优选 C2 ~ C20）、芳氧基羰基氨基（优选 C7 ~ C20）、氨磺酰氨基（优选 C1 ~ C20）、磺酰基（优选 C0 ~ C20）、烷硫基（优选 C1 ~ C20）、芳硫基（优选 C6 ~ C20）、杂环硫醇基（优选 C1 ~ C20）、磺酰基（优选 C1 ~ C20）、酰脲基（优选 C1 ~ C20）、磷酰胺基（优选 C1 ~ C20）、羟基、卤素、氰基、砜基、羧基、硝基、杂原子、甲硅烷基（优选 C3 ~ C40）等。）

[通式 3]



[通式 4]



（在通式 3 和 4 中，L 表示能够被以下基团取代的呋唑、三苯胺、苯基、萘基、蒽基、吡啶基等，所述基团选自由氰基（-CN）、羟基（-OH）、可由 C1 ~ C6 烷氧基羰基取代的 C1 ~ C30 烷氧基羰基、C1 ~ C30（二）烷氨基羰基、C1 ~ C30 烷基羰基、卤素、羟基、甲硅烷基、C1 ~ C30 烷基、C6 ~ C18 芳基、C1 ~ C30 烷氧基、C1 ~ C30 烷氧基羰基、C1 ~ C30 酰氧基和 C1 ~ C30 烷基羰基构成的组中；R₁ 和 R₂ 可相同或不同，且各自表示氢原子或单价取代基，即烷基（优选 C1 ~ C20）、烯基（优选 C2 ~ C20）、芳基（优选 C6 ~ C30）、烷氧基（优选 C1 ~ C20）、芳氧基（优选 C6 ~ C20）、氧杂基（优选 C2 ~ C20）、甲硅烷氧基（优选 C3 ~ C40）、酰基（优选 C1 ~ C20）、烷氧基羰基（优选 C2 ~ C20）、酰氧基（优选 C2 ~ C20）、酰氨基（优选 C2 ~ C20）、烷氧基羰基氨基（优选 C2 ~ C20）、芳基羰基氨基（优选 C7 ~ C20）、氨磺酰氨基（优选 C1 ~ C20）、磺酰基（优选 C0 ~ C20）、烷硫基（优选 C1 ~ C20）、芳硫基（优选 C6 ~ C20）、杂环硫醇基（优选 C1 ~ C20）、磺酰基（优选 C1 ~ C20）、酰脲基（优选 C1 ~ C20）、磷酰胺基（优选 C1 ~ C20）、羟基、卤素、氰基、砜基、羧基、硝基、杂原子、甲硅烷基（优选 C3 ~ C40）等。）

根据本发明的示例性实施方式，由于包括硅和/或锡的乙烯基类聚合物可溶于有机溶剂中，而且能够发出从红色波长至蓝色波长的荧光和磷光，因此该聚合物可用作 OLED 中有机发光层的主体材料。

附图说明

从以下结合附图的详细说明中，本发明的以上和其它目的、特征和其它优点将能更清楚地理解，其中：

图 1 为包括基板、阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极的常规 OLED 的横截面图；

图 2 为实施例 9 中单体 M-5 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱；

图 3 为实施例 14 中的聚合物 P-4 的 PL 光谱；

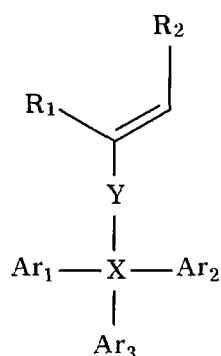
图 4 为描述在具有 $\text{Al} (1000\text{\AA}) / \text{LiF} (10\text{\AA}) / \text{Alq}_3 (200\text{\AA}) / \text{Balq} (50\text{\AA}) / \text{EML} (\text{P-4} + \text{Ir}(\text{ppy})_3) / \text{PEDOT/ITO} (1500\text{\AA})$ 结构的装置中的亮度和电压之间关系的曲线图；和

图 5 为描述在具有 $\text{Al} (1000\text{\AA}) / \text{LiF} (10\text{\AA}) / \text{Alq}_3 (200\text{\AA}) / \text{Balq} (50\text{\AA}) / \text{EML} (\text{P-4} + \text{CBP} + \text{Ir}(\text{ppy})_3) / \text{PEDOT/ITO} (1500\text{\AA})$ 结构的装置中的亮度和电压之间关系的曲线图。

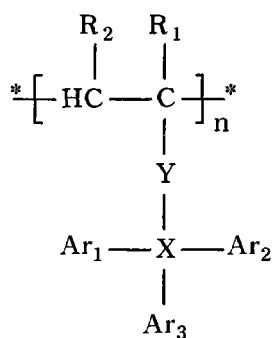
具体实施方式

根据本发明的第一实施方式，用于 OLED 有机层的包括硅和/或锡的乙烯基类聚合物包括由以下通式 2 表示并通过聚合由以下通式 1 表示的单体形成的重复单元。

[通式 1]



[通式 2]



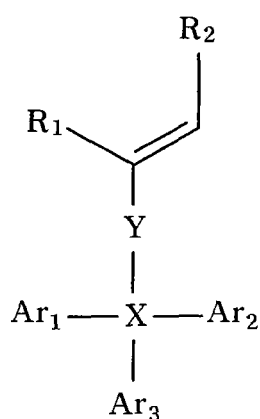
(在通式 1 和 2 中, X 表示硅 (Si) 或锡 (Sn); Ar₁、Ar₂ 和 Ar₃ 可相同或不同, 且各自表示 C1 ~ C30 取代或未取代的烷基、C1 ~ C30 取代或未取代的酰基、C1 ~ C30 取代或未取代的烷氧羰基、C1 ~ C30 取代或未取代的烷氧基、C2 ~ C30 取代或未取代的烯基、C2 ~ C30 取代或未取代的炔基、C2 ~ C30 取代或未取代的烷基羰基、C6 ~ C30 取代或未取代的芳基、C6 ~ C30 取代或未取代的芳烷基、C6 ~ C30 取代或未取代的芳烷氧基、C2 ~ C30 取代或未取代的杂芳基、C2 ~ C30 取代或未取代的杂芳氧基、C6 ~ C30 取代或未取代的芳氧基、C4 ~ C30 取代或未取代的环烷基; Y 为单键, 且表示亚烷基 (优选 C1 ~ C20, 更优选 C1 ~ C12, 更进一步优选 C1 ~ C8, 例如亚甲基、亚乙基、亚丙基等)、亚芳基 (优选 C6 ~ C30, 更优选 C6 ~ C20, 更进一步优选 C6 ~ C12, 例如亚苯基、亚联苯基、亚萘基等)、氧化亚烷基 (优选 C1 ~ C20, 更优选 C1 ~ C12, 更进一步优选 C1 ~ C8, 例如氧化亚甲基、氧化亚乙基等)、亚芳醚基 (优选 C6 ~ C20, 更优选 C6 ~ C16, 更进一步优选 C6 ~ C12, 例如亚苯醚基、亚联苯醚基、亚萘醚基等)、氧羰基、酰基氨基、尿烷基等, 且这些二价有机基还可由上述取代基取代; R₁ 和 R₂ 可相同或不同, 并各自表示氢原子或单价取代基, 即烷基 (优选 C1 ~ C20)、烯基 (优选 C2 ~ C20)、芳基 (优选 C6 ~ C30)、烷氧基 (优选 C1 ~ C20)、芳氧基 (优选 C6 ~ C20)、氧杂基 (优选 C2 ~ C20)、甲硅烷氧基 (优选 C3 ~ C40)、酰基 (优选 C1 ~ C20)、烷氧基羰基 (优选 C2 ~ C20)、酰氧

基（优选 C2 ~ C20）、酰氨基（优选 C2 ~ C20）、烷氧基羰基氨基（优选 C2 ~ C20）、芳氧基羰基氨基（优选 C7 ~ C20）、氨磺酰氨基（优选 C1 ~ C20）、磺酰基（优选 C0 ~ C20）、烷硫基（优选 C1 ~ C20）、芳硫基（优选 C6 ~ C20）、杂环硫醇基（优选 C1 ~ C20）、磺酰基（优选 C1 ~ C20）、酰脲基（优选 C1 ~ C20）、磷酰胺基（优选 C1 ~ C20）、羟基、卤素、氰基、砜基、羧基、硝基、杂原子、甲硅烷基（优选 C3 ~ C40）等。）

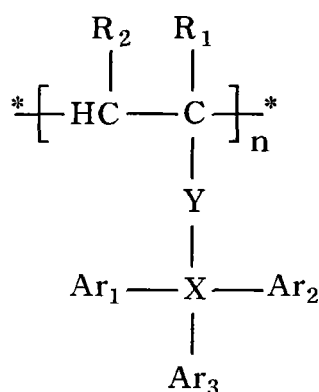
根据本发明的第一实施方式，用于 OLED 有机层的包括硅和/或锡的乙烯基类聚合物包括由以下通式 2 表示并通过聚合由以下通式 1 表示的单体形成的重复单元。

根据本发明的第二实施方式，用于 OLED 有机层的包括硅和/或锡的乙烯基类聚合物包括由以下通式 2 表示并通过聚合由以下通式 1 表示的单体形成的重复单元，以及由以下通式 4 表示并通过聚合由以下通式 3 表示的单体形成的重复单元。

[通式 1]



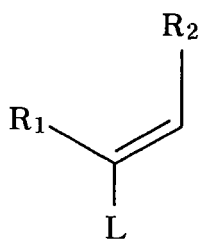
[通式 2]



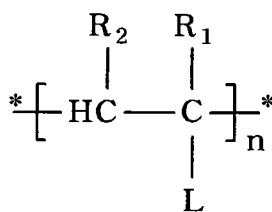
（在通式 1 和 2 中，X 表示硅（Si）或锡（Sn）；Ar₁、Ar₂ 和 Ar₃ 可相同或不同，且各自表示 C1 ~ C30 取代或未取代的烷基、C1 ~ C30 取代或未取代的酰基、C1 ~ C30 取代或未取代的烷氧羰基、C1 ~ C30 取代或未取代的烷氧基、C2 ~ C30 取代或未取代的烯基、C2 ~ C30 取代或未取代的炔基、C2 ~ C30 取代或未取代的烷基羧基、C6 ~ C30 取代或未取代的芳基、C6 ~

C30 取代或未取代的芳烷基、C6~C30 取代或未取代的芳烷氧基、C2~C30 取代或未取代的杂芳基、C2~C30 取代或未取代的杂芳氧基、C6~C30 取代或未取代的芳氧基以及 C4~C30 取代或未取代的环烷基；Y 为单键，且表示亚烷基（优选 C1~C20，更优选 C1~C12，更进一步优选 C1~C8，例如亚甲基、亚乙基、亚丙基等）、亚芳基（优选 C6~C30，更优选 C6~C20，更进一步优选 C6~C12，例如亚苯基、亚联苯基、亚萘基等）、氧化亚烷基（优选 C1~C20，更优选 C1~C12，更进一步优选 C1~C8，例如氧化亚甲基、氧化亚乙基等）、亚芳醚基（优选 C6~C20，更优选 C6~C16，更进一步优选 C6~C12，例如亚苯醚基、亚联苯醚基、亚萘醚基等）、氧羰基、酰基氨基、尿烷基等，且这些二价有机基团还可由上述取代基取代；R₁ 和 R₂ 可相同或不同，且各自表示氢原子或单价取代基，即烷基（优选 C1~C20）、烯基（优选 C2~C20）、芳基（优选 C6~C30）、烷氧基（优选 C1~C20）、芳氧基（优选 C6~C20）、氧杂基（优选 C2~C20）、甲硅烷氧基（优选 C3~C40）、酰基（优选 C1~C20）、烷氧基羰基（优选 C2~C20）、酰氧基（优选 C2~C20）、酰氨基（优选 C2~C20）、烷氧基羰基氨基（优选 C2~C20）、芳氧基羰基氨基（优选 C7~C20）、氨磺酰氨基（优选 C1~C20）、磺酰基（优选 C0~C20）、烷硫基（优选 C1~C20）、芳硫基（优选 C6~C20）、杂环硫醇基（优选 C1~C20）、磺酰基（优选 C1~C20）、酰脲基（优选 C1~C20）、磷酰胺基（优选 C1~C20）、羟基、卤素、氰基、矾基、羧基、硝基、杂原子、甲硅烷基（优选 C3~C40）等。）

[通式 3]



[通式 4]



（在通式 3 和 4 中，L 表示能被以下基团取代的唑啉、三苯胺、苯基、

萘基、蒽基、吡啶基等，所述基团选自氰基（-CN）、羟基（-OH）、可由 C1~C6 烷氧基羰基取代的 C1~C30 烷氧基羰基、C1~C30（二）烷氨基羰基、C1~C30 烷基羰基、卤素、羟基、甲硅烷基、C1~C30 烷基、C6~C18 芳基、C1~C30 烷氧基、C1~C30 烷氧基羰基、C1~C30 酰氧基和 C1~C30 烷基羰基构成的组中；R₁ 和 R₂ 可相同或不同，各自表示氢原子或单价取代基，即烷基（优选 C1~C20）、烯基（优选 C2~C20）、芳基（优选 C6~C30）、烷氧基（优选 C1~C20）、芳氧基（优选 C6~C20）、氧杂基（优选 C2~C20）、甲硅烷氧基（优选 C3~C40）、酰基（优选 C1~C20）、烷氧基羰基（优选 C2~C20）、酰氧基（优选 C2~C20）、酰氨基（优选 C2~C20）、烷氧基羰基氨基（优选 C2~C20）、芳氧基羰基氨基（优选 C7~C20）、氨磺酰氨基（优选 C1~C20）、磺酰基（优选 C0~C20）、烷硫基（优选 C1~C20）、芳硫基（优选 C6~C20）、杂环硫醇基（优选 C1~C20）、磺酰基（优选 C1~C20）、酰脲基（优选 C1~C20）、磷酰胺基（优选 C1~C20）、羟基、卤素、氰基、砷基、羧基、硝基、杂原子、甲硅烷基（优选 C3~C40）等。）

如上所述，本发明的反应示意图 1 和 2 都要求包括由通式 2 表示并通过聚合由通式 1 表示的单体形成的重复单元。

本文中，当由通式 2 表示的重复单元和由通式 4 表示的重复单元混合为共聚物时，相对于整体聚合物，通式 2 的重复单元和通式 4 的重复单元各自以至少 0.5wt% 或更多的量提供。

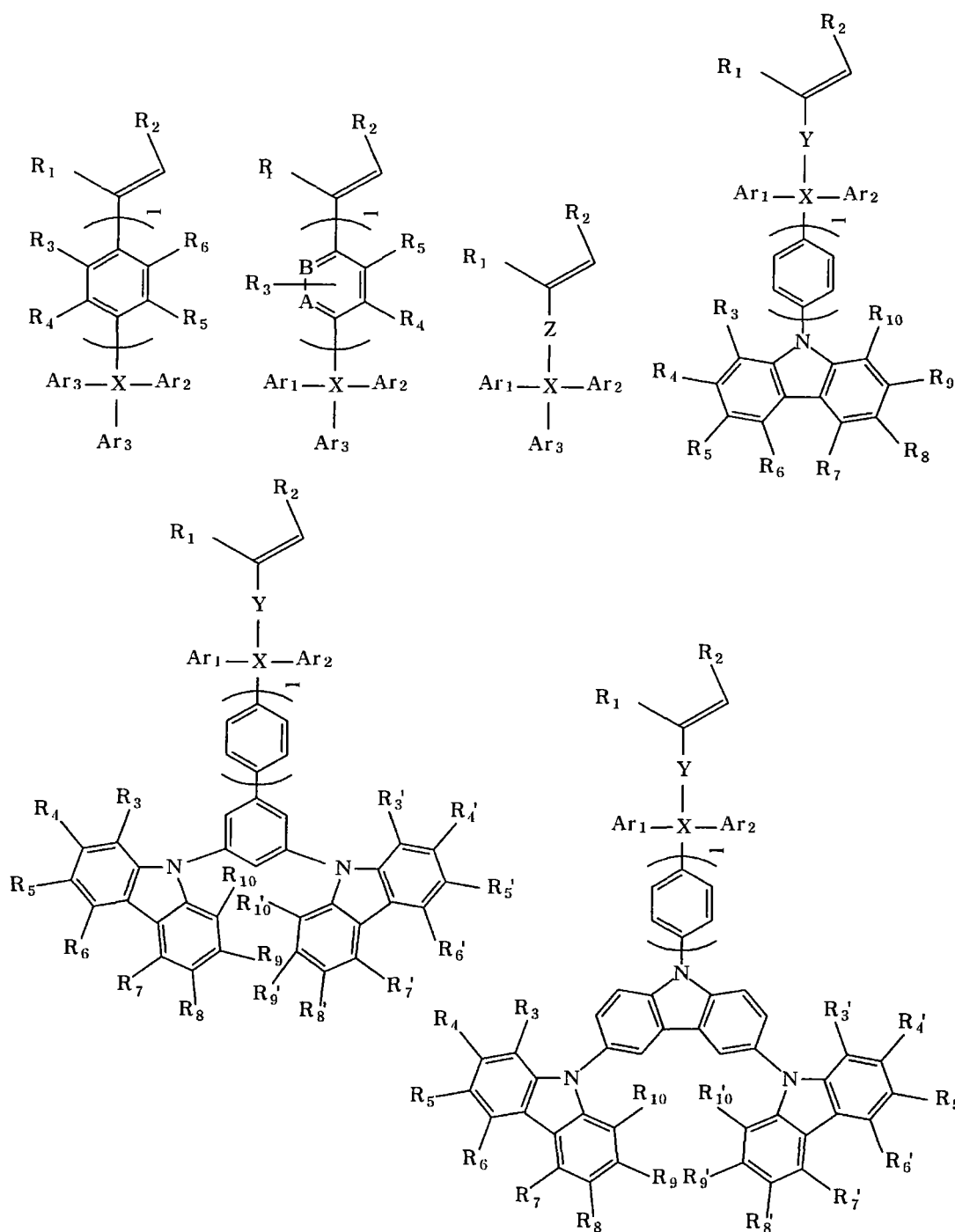
即，无论是在由通式 2 表示的重复单元的聚合物中，还是在由通式 2 表示的重复单元和由通式 4 表示的重复单元的共聚物中，根据本发明的聚合物要求包括由通式 2 表示的重复单元。特别是为由通式 2 表示的重复单元和由通式 4 表示的重复单元的共聚物时，各重复单元形成整体聚合物的至少 0.5wt% 或更多。

由此，包括至少 0.5wt% 或更多的由通式 2 表示的重复单元和由通式 4 表示的重复单元以形成共聚物的所有聚合物应解释为属于本发明所附权利

要求书的范围内。

由通式 1 表示的单体可具体由以下通式 5 表示, 更具体由以下化学式 1 表示。

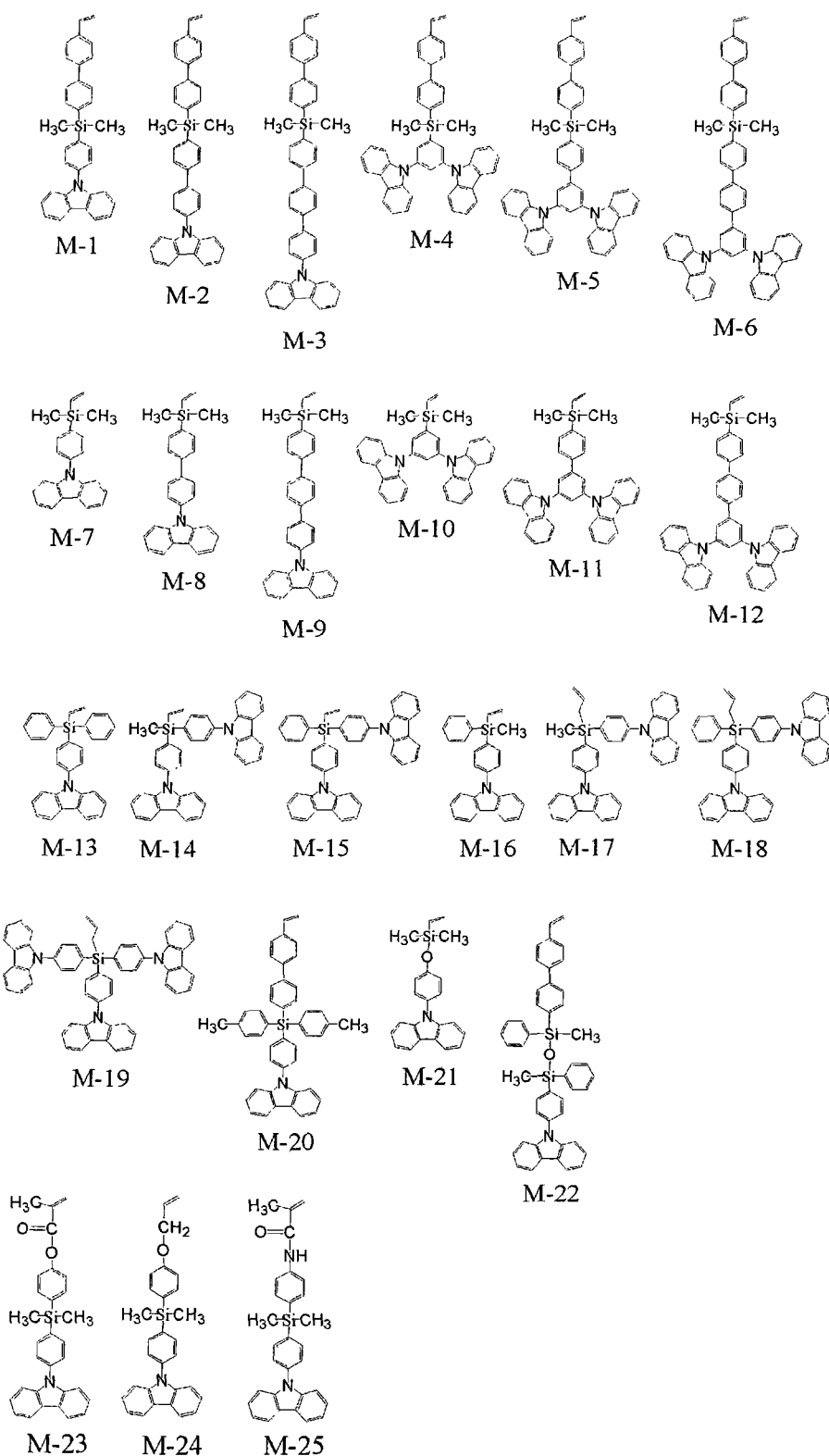
[通式 5]



(在通式 5 中, X、Y、Ar₁、Ar₂、Ar₃、R₁ 和 R₂ 各自表示与通式 1 相同; Z 不存在或为 C1~C30 取代或未取代的烷基、C1~C30 取代或未取代的酰基、C1~C30 取代或未取代的烷氧基羰基、C1~C30 取代或未取代的烷氧基、C2~C30 取代或未取代的烯基、C2~C30 取代或未取代的炔基、C2~C30 取代或未取代的烷基羧基以及取代或未取代的环烷基。

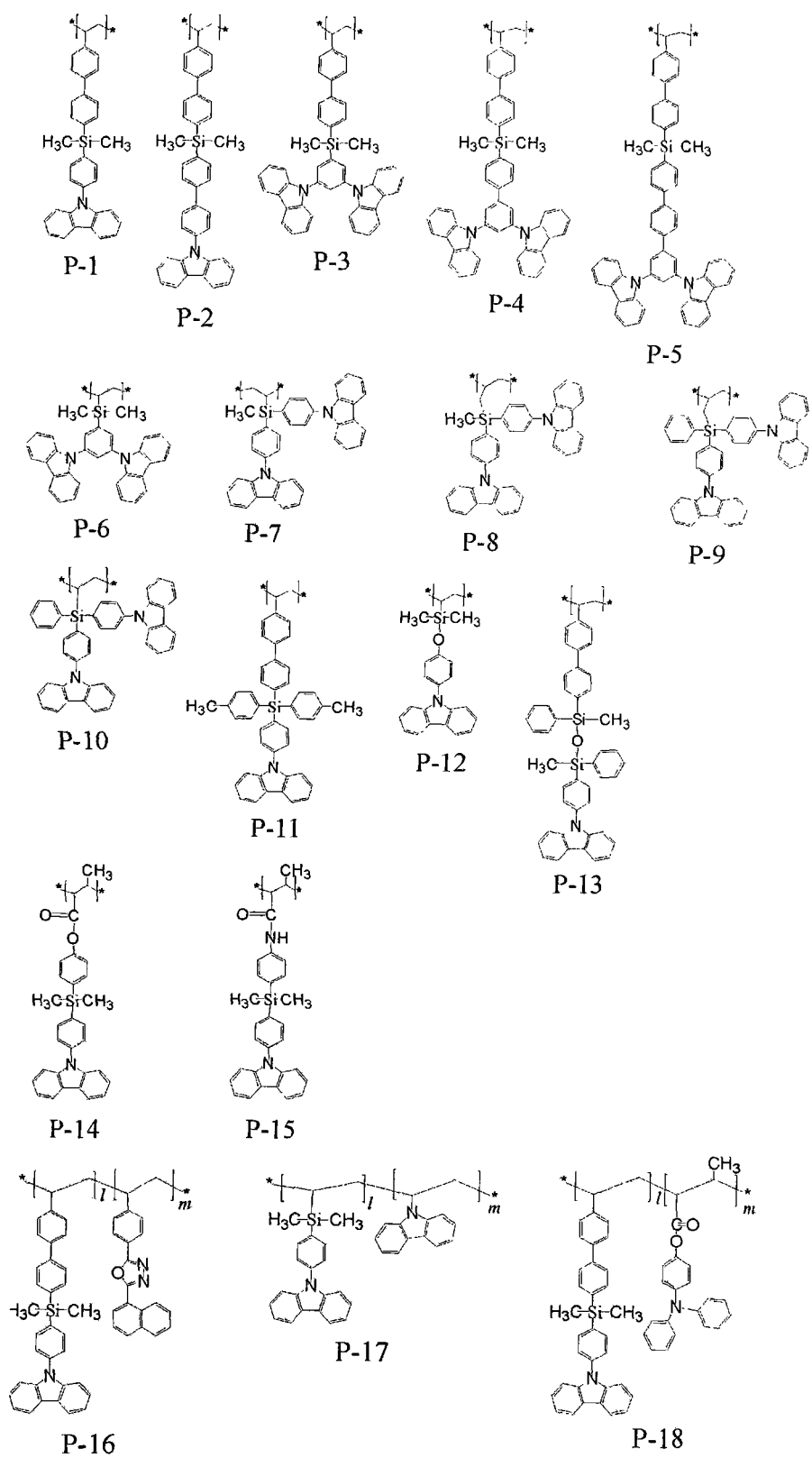
A 和 B 中至少一个包括氮原子; R₃~R₁₀ 和 R'₃~R'₁₀ 可相同或不同, 且各自表示 C1~C30 取代或未取代的烷基、C1~C30 取代或未取代的酰基、C1~C30 取代或未取代的烷氧基羰基、C1~C30 取代或未取代的烷氧基、C2~C30 取代或未取代的烯基、C2~C30 取代或未取代的炔基、C2~C30 取代或未取代的烷基羧基、C6~C30 取代或未取代的芳基、C6~C30 取代或未取代的芳烷基、C6~C30 取代或未取代的芳烷氧基、C2~C30 取代或未取代的杂芳基、C2~C30 取代或未取代的杂芳氧基、C6~C30 取代或未取代的芳氧基、C4~C30 取代或未取代的环烷基、-N(R)(R') (其中 R 和 R' 独立地表示氢、C1~C30 烷基、C6~C30 芳基或 C2~C30 杂芳基)、氰基、羟基和羧基。在此, R₃~R'₁₀ 的两个或更多个相邻基团可连接成环。l 为 0~10 的整数。)

[化学式 1]

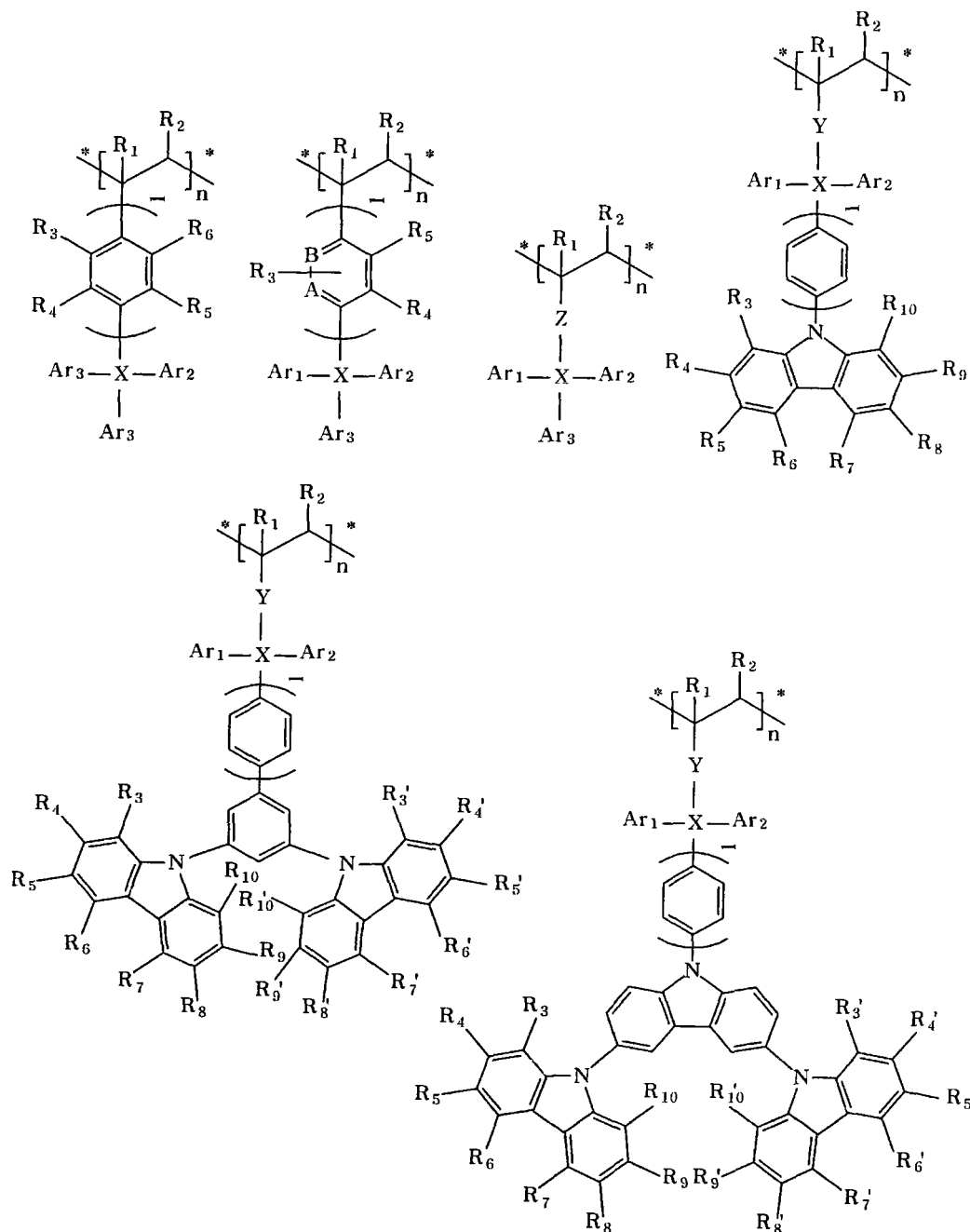


通过聚合由通式1表示的单体得到的由通式2表示的重复单元可具体由以下化学式2表示,且通过聚合由通式5表示的单体得到的重复单元可具体由以下化学式3表示。

[化学式 2]



[化学式 3]



(在化学式 3 中, X、Y、Ar₁、Ar₂、Ar₃、R₁~R'₁₀ 和 l 各自表示与通式 5 相同的基团, 且 n 为 1~1000000 的整数。)

由通式 3 表示的单体可具体由以下化学式 4 表示, 且由通式 4 表示的重复单元可具体由以下化学式 5 表示。

在此,通式 5 和化学式 1 仅为通式 1 的示例性实例,由化学式 2 表示的重复单元仅为通式 2 的示例性实例,由化学式 4 表示的单体仅为通式 3 的示例性实例,由化学式 5 表示的重复单元仅为通式 4 的示例性实例。化学式 1~5 仅为用于提供通式 1~4 的详细说明的示例性实例。

在本发明中,聚合方法不限于特定一种方法。可使用诸如自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合、活性阴离子聚合、活性阳离子聚合、配位聚合等普通聚合法。优选地,使用自由基聚合、阴离子聚合和活性阴离子聚合。

根据这些方法,聚合物可通过调节反应温度、反应溶剂、反应时间、反应引发剂等得到。

尽管根据本发明的聚合物的分子量能根据聚合方法和条件而改变,但聚合物的重均分子量范围优选为 1000~5000000,更优选 2000~2000000,更进一步优选 3000~1000000。

聚合物的数均分子量范围优选为 500~2000000,更优选 1000~1000000,更进一步优选 2000~500000。

重均分子量与数均分子量之比优选为 1~20,更优选 1~15,更进一步优选 1~10。

尽管根据本发明的聚合物的取代基关于方位的规整度、即立构规整度根据聚合方法和条件而改变,但规整度可为间同立构、全同立构、间同立构和全同立构的结合、无规等。

而且,聚合物的端基不限于任何一种特定基团。

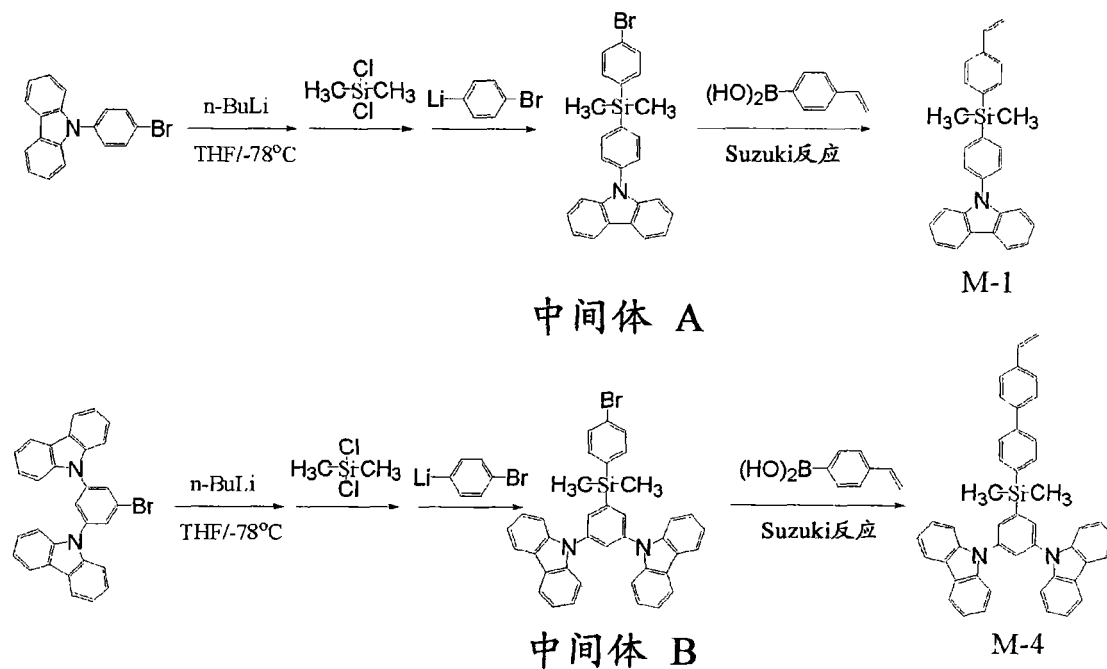
下文中,根据以下反应示意图 1~4 详细说明由通式 1 和 2 表示的化合物和聚合物的合成方法。

除了根据以下反应示意图的方法以外,本发明包括硅和/或锡的单体及其聚合物可用其它方法制备,只要最终产物具有与单体或聚合物相同的结构。

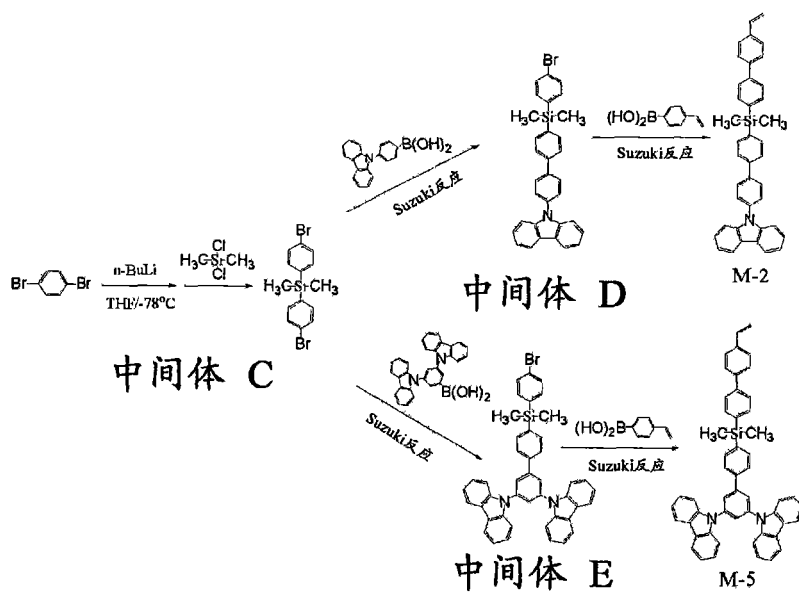
因此,在制备本发明包括硅和/或锡的单体以及通过聚合该单体形成聚合物(共聚物)的反应中,溶剂、反应温度、浓度、催化剂等无需具体限制,

而且制备产率也无需具体限制。

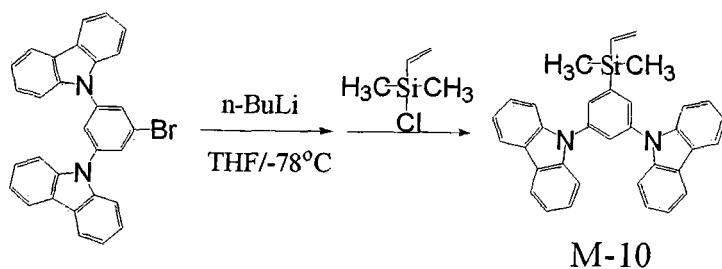
[反应示意图 1]



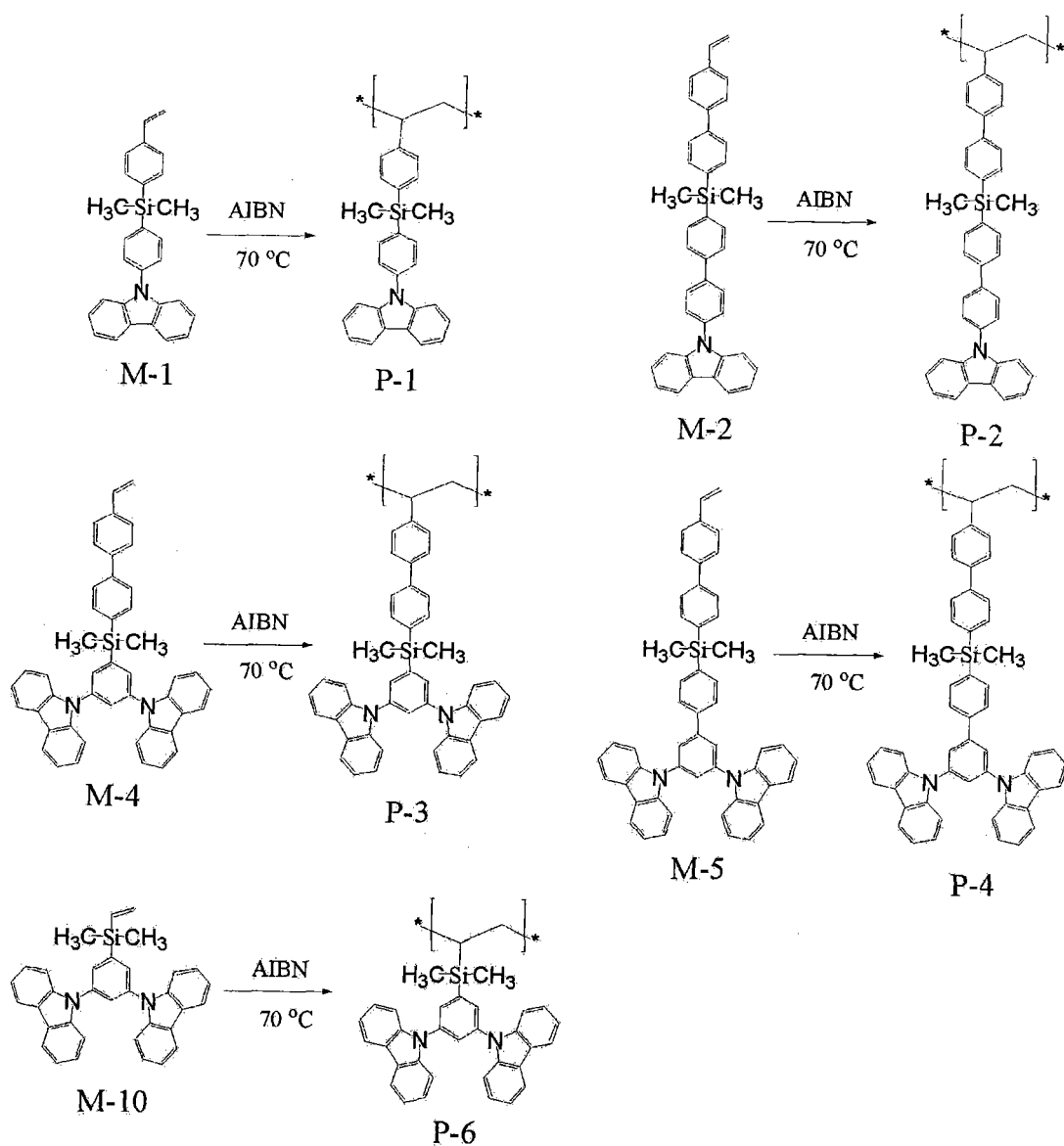
[反应示意图 2]



[反应示意图 3]



[反应示意图 4]



在 OLED 中,根据本发明的聚合物可用于发光层的材料、空穴注入材料、

空穴传输材料、电子传输材料、电子注入材料、中间层以及空穴阻挡层的材料。优选地，聚合物用于发光层的主体材料。

除了包括阳极、发光层和阴极的通常部件以外，本发明的 OLED 可选择地包括中间层、空穴传输层和电子传输层。

图 1 为包括基板、阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极的 OLED 的横截面图。

参照图 1 将描述使用根据本发明的有机电致发光聚合物的电致发光显示器的制造方法。

首先，用阳极 12 用的电极材料涂布基板 11。

在此，基板 11 使用 OLED 用常规基板，优选为能够确保优异的透明度、平整表面、易于处理并防水的玻璃基板或透明塑料基板。

用于阳极 12 的电极材料实例包括透明且导电性优异的氧化铟锡(ITO)、氧化锡(SnO_2)、氧化锌(ZnO)等。

空穴传输层 13 通过真空沉积、溅射或旋涂形成在阳极 12 上，发光层 14 通过真空沉积、旋涂、或者诸如喷墨印刷等浸涂形成在空穴传输层上。

电子传输层 15 在形成阴极 16 之前形成在发光层 14 上。

在此，发光层 14 的厚度为 $5\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ ，优选 $10 \sim 500\text{nm}$ ，且空穴传输层 13 和电子传输层 15 的厚度各自为 $10 \sim 10000 \text{ \AA}$ 。

电子传输层 15 可通过真空沉积、溅射或旋涂由本领域通常使用的材料形成。

空穴传输层 13 和电子传输层 15 用于通过有效地将载流子传输到发光层而增强发光聚合物中的发光再结合。

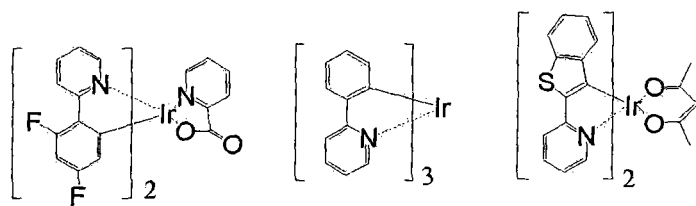
根据本发明，用于空穴传输层 13 和电子传输层 15 的材料未限制具体种类。用于空穴传输层的材料实例包括 PEDOT: PSS 和 N,N'-双(3-甲苯基)-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺(TPD)，其中 PEDOT: PSS 是用聚(苯乙烯磺酸)(PSS)层掺杂的聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)(PEDOT)。此外，用于电子传输层的材料实例包括三羟基喹啉铝(Alq_3)、1,3,4-噁二唑的衍生物

PBD(2-(4-联苯基)-5-苯基-1,3,4-噁二唑)、喹喔啉的衍生物 TPQ(1,3,4-三[(3-戊基-6-三氟甲基) 喹喔啉-2-基]苯)和三唑衍生物。

本发明的聚合物可与发磷光的有机化合物组合使用。本文中，发磷光的有机化合物为能够在三线态发磷光的有机金属络合物，并包含至少选自 Gregor Johann Mendel 周期表中的 VIII 族的金属离子,即 Fe、Co、Ni、Ru、Ph、Os、Ir 和 Pt。优选地，发磷光的有机化合物为包含 Ir 或 Pt 离子的金属络合物。

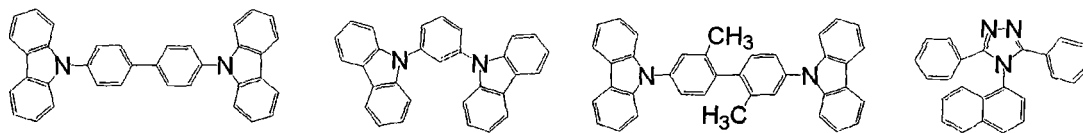
以下化学式 6 表示金属络合物的实例，但应注意，本发明不限于这些实例。

[反应式 6]



当根据本发明的聚合物经浸涂形成层时，它可与低分子量主体共混。以下化学式 7 表示低分子量主体的示例性实例，但应注意，本发明不限于这些实例。

[反应式 7]



另外，聚合物可与具有诸如氟类聚合物、聚苯撑乙烯、聚对苯撑等共轭双键的聚合物共混。需要时，可与粘结剂树脂混合。

粘结剂树脂的实例包括聚乙烯基吡唑、聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、丙烯酸聚合物、甲基丙烯酸聚合物、聚丁缩醛、聚乙烯醇缩乙醛、对苯二甲酸二丙烯酸酯聚合物、酚醛树脂、环氧树脂、硅酮树脂、聚砜树脂、

脲醛树脂等。这些树脂可单独或组合使用。

可选择地，可进一步通过真空沉积等形成氟化锂（LiF）空穴阻挡层以控制发光层 14 中的空穴传输速度并提高电子和空穴的重新结合效率。

最后，用阴极 16 用电极材料涂布电子传输层 15。

用于阴极的金属实例包括具有低功函的锂（Li）、镁（Mg）、钙（Ca）、铝（Al）以及 Al:Li、Ba:Li、Ca:Li 等。

以下，将描述用于制备根据本发明实施方式的包括硅和/或锡的乙烯基类单体以及聚合该单体形成的共聚物的示例性实施例。但应注意，给出以下实施例仅用于说明，并不限制本发明。

而且，在此将省略对本领域技术人员显而易见的内容的说明。

实施例 1: 中间体 A 的制备

在氮气氛中将 N-(4-溴苯基) 吡唑 (5g, 15.51mmol) 溶于无水二乙醚 (50ml) 中，随后在 -78℃ 滴入正丁基锂 (10.7ml, 17.06mmol) 并搅拌混合物 1 小时。

将二氯甲基硅烷 (2g, 15.51mmol) 加入到无水二乙醚 (30ml) 中，随后冷却至 -78℃，并将制得的吡唑产物缓慢地滴入溶液中。

在 -78℃ 搅拌混合物 20 分钟，然后在室温下搅拌 1 小时。

将混合物冷却至 -78℃ 后，将 4,4'-二溴苯 (3.65g, 15.51mmol) 溶于无水二乙醚 (30ml) 中，并滴入正丁基锂 (10.7ml, 17.06mmol)，随后搅拌 1 小时。

将产物缓慢放入硅化合物中。在 -78℃ 搅拌制得的混合物 20 分钟，然后在室温下搅拌 8 小时或更长。

当反应结束时，用乙醚萃取混合物，随后用水和 10% 碳酸氢钠洗涤数次并用无水硫酸镁干燥。

过滤制得的产物以除去溶剂，并通过使用二氯甲烷/己烷 (1/3) 共混溶剂的硅胶柱提纯，由此得到 3.1g (43.8%) 的中间体 A。

实施例 2: 单体 M-1 的制备

在氮气氛下，在装有温度计、回流冷凝器和搅拌器的 250ml 圆底烧瓶中

将 3.1g (6.79mmol) 的中间体 A、1.0g (6.79mmol) 的乙烯基苯基硼酸和 0.15g 四(三苯基膦)合钯溶于四氢呋喃 (THF)。然后, 将 20ml 的 2M 碳酸钾加入到溶解的混合物中并在 75°C 回流 48 小时。

当反应结束后, 将制得溶液冷却至室温, 随后用二氯甲烷萃取数次, 并用水洗涤萃取物数次。

用无水硫酸镁除去水后, 过滤萃取物以除去溶剂。得到的产物通过使用二氯甲烷/己烷 (1/3) 共混溶剂的硅胶柱提纯, 由此得到 2.32g (71.3%) 的单体 M-1。

该单体在其溶液态具有 348nm 的最大发光波长。

实施例 3: 中间体 B 的制备

在氮气氛围中将 9-(3-溴-5-(9H-咔唑-9-基)苯基)-9H-咔唑(10g, 20.5mmol)溶于无水二乙醚 (60ml) 中, 随后在 -78°C 滴入正丁基锂(15.4ml, 24.6mmol) 并搅拌混合物 1 小时。

将二氯甲基硅烷(2.91g, 22.5mmol) 加入到无水二乙醚(50ml) 中, 随后冷却至 -78°C, 并将制得的咔唑产物缓慢地滴入溶液中。

在 -78°C 搅拌混合物 20 分钟, 然后在室温下搅拌 1 小时。

将混合物冷却至 -78°C 后, 将 4,4'-二溴苯 (5.3g, 22.5mmol) 溶于无水二乙醚(50ml) 中, 并滴入正丁基锂(16.87ml, 27mmol), 随后搅拌 1 小时。

将产物缓慢放入硅化合物中。在 -78°C 搅拌制得的混合物 20 分钟, 然后在室温下搅拌 8 小时或更长。

当反应结束时, 用乙醚萃取混合物, 随后用水和 10% 碳酸氢钠洗涤数次并用无水硫酸镁干燥。

过滤制得的产物以除去溶剂, 并通过使用二氯甲烷/己烷 (1/2) 共混溶剂的硅胶柱提纯, 由此得到 2.28g (41.4%) 的中间体 B。

实施例 4: 化学式 1 中单体 M-4 的制备

在氮气氛围下, 在装有温度计、回流冷凝器和搅拌器的 250ml 圆底烧瓶中将 3.0g (4.82mmol) 的中间体 B 和 0.75g (5.06mmol) 的乙烯基苯基硼酸和

0.13g 四(三苯基膦)合钯溶于四氢呋喃 (THF)。然后, 将 20ml 的 2M 碳酸钾加入到溶解的混合物中并在 75℃回流 48 小时。

当反应结束后, 将制得溶液冷却至室温, 随后用二氯甲烷萃取数次, 并用水洗涤萃取物数次。

用无水硫酸镁除去水后, 过滤萃取物以除去溶剂。得到的产物通过使用二氯甲烷/己烷 (1/2) 共混溶剂的硅胶柱提纯, 由此得到 1.37g (43.4%) 的单体 M-2。

该单体在其溶液态具有 346nm 的最大发光波长。

实施例 5: 中间体 C 的制备

在氮气氛中将 4,4'-二溴苯(20.0g,84.77mmol)溶于无水二乙醚 (80ml)中, 随后在-78℃滴入正丁基锂(63.5ml,101.7mmol)并搅拌混合物 1 小时。

将二氯甲基硅烷(4.75g,36.8mmol) 加入到无水二乙醚(40ml)中, 随后冷却至-78℃, 并将制得的吡唑产物缓慢地滴入溶液中。

在-78℃搅拌混合物 20 分钟, 然后在室温下搅拌 1 小时。

当反应结束时, 用乙醚萃取混合物, 随后用水和 10%碳酸氢钠洗涤数次并用无水硫酸镁干燥。

过滤制得的产物以除去溶剂, 通过使用己烷溶剂的硅胶柱提纯, 并在己烷中重结晶, 由此得到 6.4g (47%) 的白色晶体中间体 C。

实施例 6: 中间体 D 的制备

在氮气氛下, 在装有温度计、回流冷凝器和搅拌器的 250ml 圆底烧瓶中将 4.0g (10.08mmol) 的中间体 C、9-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷-2-基)苯基)-9H-吡唑 (10.5mmol) 和 0.22g 四(三苯基膦)合钯溶于 THF。然后, 将 20ml 的 2M 碳酸钾加入到溶解的混合物中并在 75℃回流 48 小时。

当反应结束后, 将制得溶液冷却至室温, 随后用二氯甲烷萃取数次, 并用水洗涤萃取物数次。

用无水硫酸镁除去水后, 过滤萃取物以除去溶剂。得到的产物通过使用二氯甲烷/己烷 (1/2) 共混溶剂的硅胶柱提纯, 由此得到 2.8g (50.0%) 的中

中间体 D。

实施例 7: 化学式 1 中单体 M-2 的制备

在氩气氛下,在装有温度计、回流冷凝器和搅拌器的 250ml 圆底烧瓶中将 2.53g (4.75mmol) 的中间体 D、0.77g (5.22mmol) 的乙烯基苯基硼酸和 0.12g 四(三苯基膦)合钯溶于 THF 中。然后,将 20ml 的 2M 碳酸钾加入到溶解的混合物中并在 75℃回流 48 小时。

当反应结束后,将制得溶液冷却至室温,随后用二氯甲烷萃取数次,并用水洗涤萃取物数次。

用无水硫酸镁除去水后,过滤萃取物以除去溶剂。得到的产物通过使用二氯甲烷/己烷 (1/3) 共混溶剂的硅胶柱提纯,由此得到 1.7g (64.4%) 的单体 M-2。

该单体在其溶液态具有 370nm 的最大发光波长。

实施例 8: 中间体 E 的制备

在氩气氛下,在装有温度计、回流冷凝器和搅拌器的 250ml 圆底烧瓶中将 4.0g (10.8mmol) 的中间体 C、3-(9H-咔唑-9-基)-5-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷-2-基)苯基)-9H-咔唑 (10.5mmol) 和 0.22g 四(三苯基膦)合钯溶于 THF。然后,将 20ml 的 2M 碳酸钾加入到溶解的混合物中并在 75℃回流 48 小时。

当反应结束后,将制得溶液冷却至室温,随后用二氯甲烷萃取数次,并用水洗涤萃取物数次。

用无水硫酸镁除去水后,过滤萃取物以除去溶剂。得到的产物通过使用二氯甲烷/己烷 (1/2) 共混溶剂的硅胶柱提纯,由此得到 3.5g (47.8%) 的中间体 E。

实施例 9: 化学式 1 中单体 M-5 的制备

在氩气氛下,在装有温度计、回流冷凝器和搅拌器的 250ml 圆底烧瓶中将 3.0g (4.29mmol) 的中间体 E、0.7g (4.72mmol) 的乙烯基苯基硼酸和 0.1g 四(三苯基膦)合钯溶于 THF 中。然后,将 20ml 的 2M 碳酸钾加入到溶解的

混合物中并在 75℃回流 48 小时。

当反应结束后，将制得溶液冷却至室温，随后用二氯甲烷萃取数次，并用水洗涤萃取物数次。

用无水硫酸镁除去水后，过滤萃取物以除去溶剂。得到的产物通过使用二氯甲烷/己烷（1/3）共混溶剂的硅胶柱提纯，由此得到 1.87g（60.5%）的单体 M-5。

该单体在其溶液态具有 380nm 的最大发光波长。

实施例 10：化学式 1 中单体 M-10 的制备

在氮气氛围中将 9-(3-溴-5-(9H-咔唑-9-基)苯基)-9H-咔唑(10.2mmol)溶于无水二乙醚（50ml）中，随后在-78℃滴入正丁基锂(7.1ml, 11.2mmol)并搅拌 1 小时。

将二氯甲基硅烷(1.23g, 10.2mmol) 加入到无水二乙醚(20ml)中，随后冷却至-78℃，并将之前制得的产物放入溶液中。

在-78℃搅拌混合物 20 分钟，然后在室温下搅拌 1 小时。当反应结束时，用乙醚萃取混合物，随后用水和 10%碳酸氢钠洗涤数次并用无水硫酸镁干燥。

过滤制得的产物以除去溶剂，并通过使用二氯甲烷/己烷（1/3）共混溶剂的硅胶柱提纯，由此得到 2.9g（58%）的单体 M-10。

实施例 11：化学式 2 中的聚合物 P-1 的制备

在氮气氛围中将 0.7g (1.45mmol)的单体 M-1 和 2.4mg(0.014mmol)的 AIBN 溶于 2.5ml 的 NMP 中。混合物通过冷冻-抽气-融化工艺（freeze-pump-thaw process）脱气并在 70℃搅拌 48 小时。然后，反应物在甲醇中沉淀以得到白色聚合物。

过滤制得的产物并再溶于氯仿中以再沉淀。

过滤再沉淀的聚合物并在 Soxhlet 设备中用丙酮提纯 24 小时，由此得到 0.45g 聚合物。

该聚合物在其溶液态具有 348nm 的最大发光波长。

实施例 12: 化学式 2 中聚合物 P-2 的制备

在氮气氛围中将 0.7g (1.26mmol) 的单体 M-2 和 2.0mg(0.012mmol) 的 AIBN 溶于 2.5ml 的 NMP 中。混合物通过冷冻-抽气-融化工艺脱气并在 70℃ 搅拌 48 小时。然后，反应物在甲醇中沉淀以得到白色聚合物。

过滤制得的产物并再溶于氯仿中以再沉淀。

然后，过滤再沉淀的聚合物并在 Soxhlet 设备中用丙酮提纯 24 小时，由此得到 0.23g 的聚合物。

该聚合物在其溶液态具有 370nm 的最大发光波长。

实施例 13: 化学式 2 中的聚合物 P-3 的制备

在氮气氛围中将 0.7g (1.08mmol) 的单体 M-4 和 1.7mg(0.010mmol) 的 AIBN 溶于 2.3ml 的 NMP 中。混合物通过冷冻-抽气-融化工艺脱气并在 70℃ 搅拌 48 小时。然后，反应物在甲醇中沉淀以得到白色聚合物。

过滤制得的产物并再溶于氯仿中以再沉淀。

然后，过滤再沉淀的聚合物并在 Soxhlet 设备中用丙酮提纯 24 小时，由此得到 0.42g 的聚合物。

该聚合物在其溶液态具有 346nm 的最大发光波长。

实施例 14: 化学式 2 中的聚合物 P-4 的制备

在氮气氛围中将 0.7g (0.97mmol) 的单体 M-5 和 1.6mg(0.0097mmol) 的 AIBN 溶于 2.3ml 的 NMP 中。混合物通过冷冻-抽气-融化工艺脱气并在 70℃ 搅拌 48 小时。然后，反应物在甲醇中沉淀以得到白色聚合物。

过滤制得的产物并再溶于氯仿中以再沉淀。

然后，过滤再沉淀的聚合物并在 Soxhlet 设备中用丙酮提纯 24 小时，由此得到 0.49g 的聚合物。

该聚合物在其溶液态具有 380nm 的最大发光波长。

实施例 15: 化学式 2 中的聚合物 P-6 的制备

在氮气氛围中将 0.8g (0.97mmol) 的单体 M-10 和 2.66mg(0.0162mmol) 的 AIBN 溶于 2.3ml 的 NMP 中。混合物通过冷冻-抽气-融化工艺脱气并在 70℃

搅拌 48 小时。然后，反应物在甲醇中沉淀以得到白色聚合物。

过滤制得的产物并再溶于氯仿中以再沉淀。

过滤再沉淀的聚合物并在 Soxhlet 设备中用丙酮提纯 24 小时，由此得到 0.3g 的聚合物。

实施例 16: 装置特性的评价

旋涂处理用作阳极的 ITO 基板以形成 PEDOT。通过将聚合物主体掺入到具有 7% 的掺杂剂的 PEDOT 中，通过旋涂在 PEDOT 上形成发光层。将 BAlq 真空沉积到发光层上以形成厚度为 50 Å 的空穴阻挡层。然后，将 Alq₃ 真空沉积在发光层上以形成厚度为 200 Å 的电子传输层。在电子传输层上依次真空沉积 10 Å 的 LiF 和 1000 Å 的 Al 以形成阴极，由此制得 OLED。

根据此实施例制造的 OLED 在 1000 尼特时具有表 1 所示的阈值电压和驱动电压、电流效率以及功率效率。

被评价装置的结构: Al (1000Å) / LiF (10Å) / Alq₃ (200Å) / Balq (50Å) / EML (聚合物主体+Ir(ppy)₃) / PEDOT/ITO (1500Å)

[表 1]

设备类型	化合物	Von	1000尼特时		
			V	cd/A	lm/W
绿色	P-1	4.6	12.3	4.7	1.2
	P-2	4.0	11.9	4.0	1.0
	P-3	4.2	10.3	7.8	2.4

实施例 17: 装置特性的评价

旋涂处理用作阳极的 ITO 基板以形成 PEDOT。通过将重量比为 1:2 的 P-4 和 CBP 的混合物掺入到具有 7% 的掺杂剂的 PEDOT 中，通过旋涂在 PEDOT 上形成发光层。将 BAlq 真空沉积到发光层上以形成厚度为 50 Å 的空穴阻挡层。然后，将 Alq₃ 真空沉积在发光层上以形成厚度为 200 Å 的电子传输层。在电子传输层上依次真空沉积 10 Å 的 LiF 和 1000 Å 的 Al 以形成阴极，由此制得 OLED。对比装置包括 PVK 作为聚合物主体。

被评价装置的结构: Al (1000Å) / LiF (10Å) / Alq₃ (200Å) / Balq (50Å) / EML (P-4+CBP+Ir(ppy)₃) / PEDOT/ITO (1500Å)

对比装置的结构: Al (1000Å) /LiF (10Å) /Alq₃ (200Å) /Balq (50Å) /EML (PVK+ CBP+Ir(ppy)₃) /PEDOT/ITO (1500Å)

根据前述实施例制造的 OLED 在 1000 尼特时具有表 2 所示的阈值电压和驱动电压、电流效率以及功率效率。

[表 2]

设备类型	化合物	Von	1000尼特时		
			V	cd/A	lm/W
绿色	PVK	4	7.4	15.3	6.63
	P-4	3.6	7.4	16.8	7.14

尽管已参照附图说明了本发明的示例性实施方式,但本发明不限于这些实施方式和附图。应理解的是,本领域技术人员可进行多种修改、变更和替代而不背离所附权利要求书公开的本发明的精神和范围。因此,应理解的是,提供上述示例性实施方式仅用于说明,而不会限制本发明的范围。

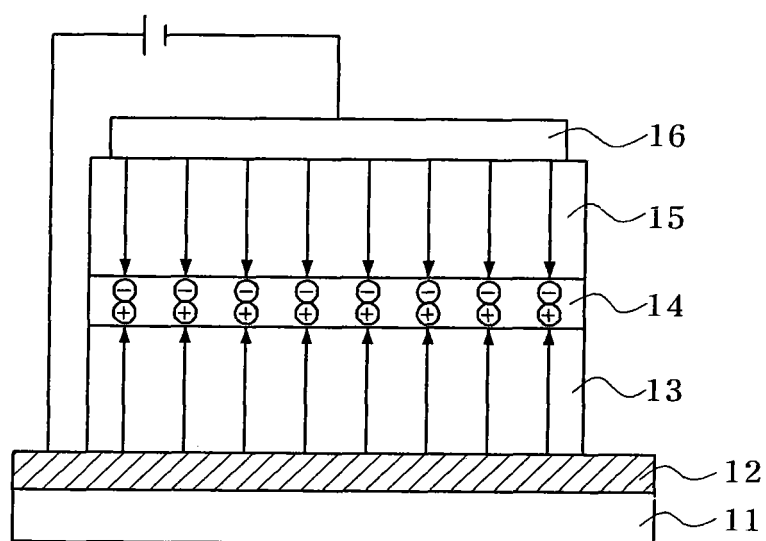


图 1

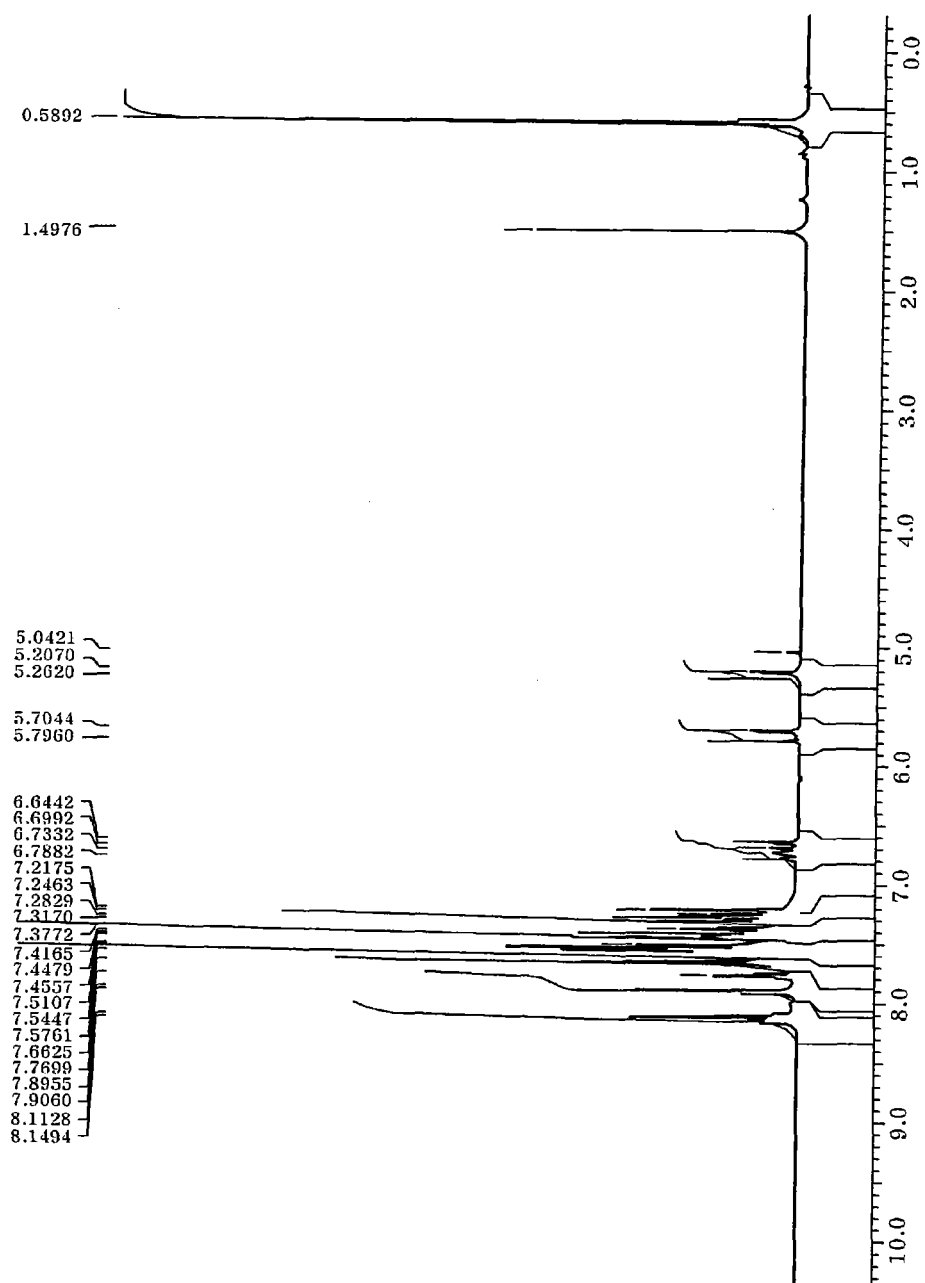


图 2

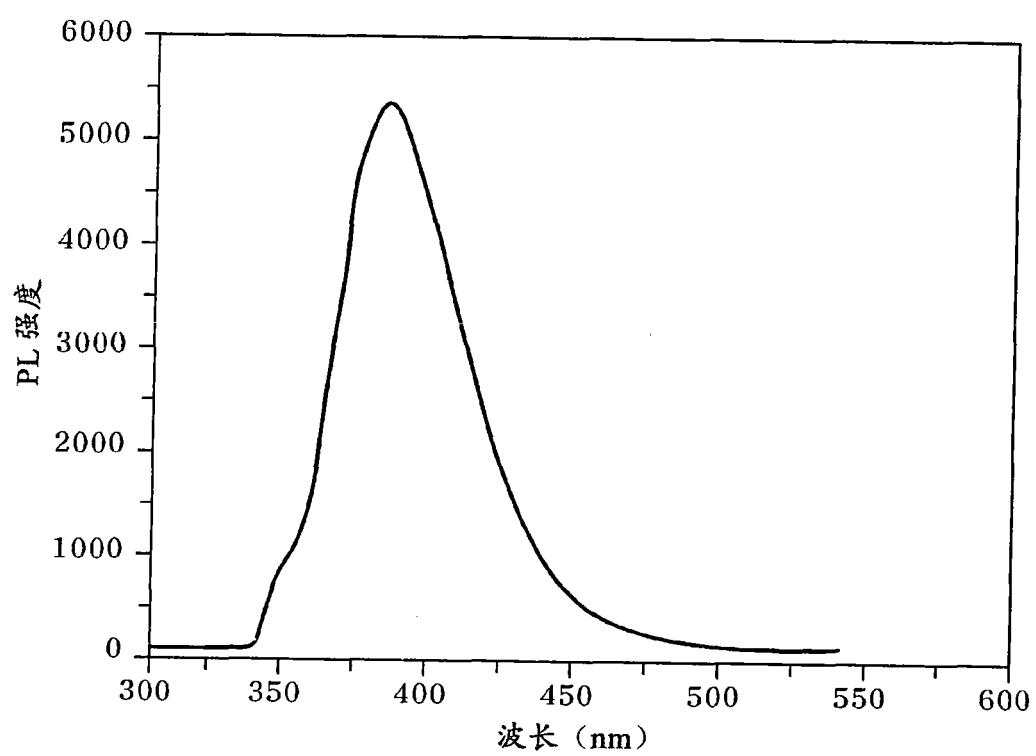


图 3

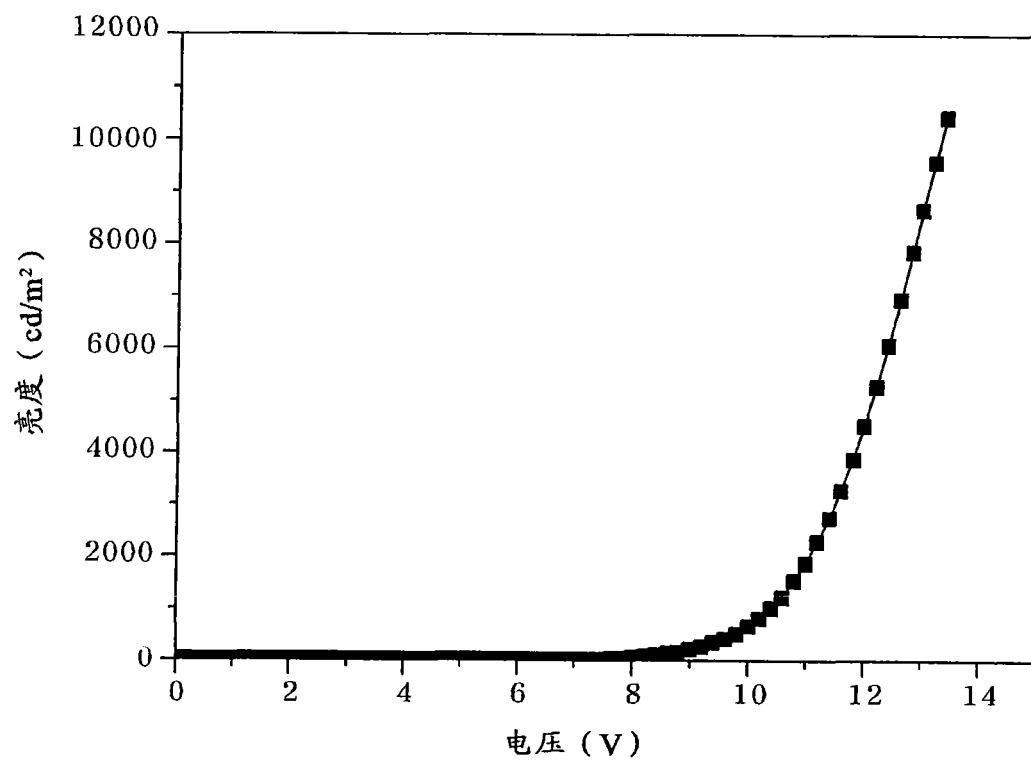


图 4

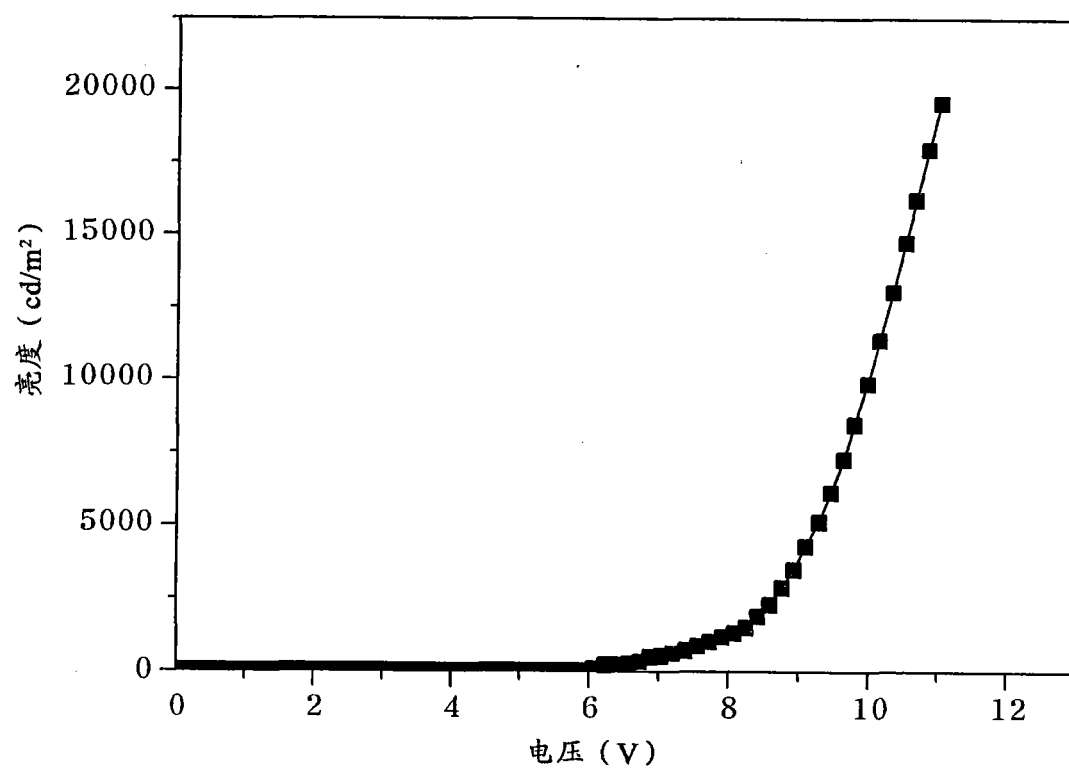


图 5

专利名称(译)	具有硅和/或锡的乙烯基类聚合物及使用该聚合物的有机发光二极管		
公开(公告)号	CN101641422A	公开(公告)日	2010-02-03
申请号	CN200780052480.4	申请日	2007-12-26
[标]申请(专利权)人(译)	第一毛织株式会社		
申请(专利权)人(译)	第一毛织株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	第一毛织株式会社		
[标]发明人	郑成显 蔡美荣 柳银善 金亨宣 金南洙 金永勋 李镐在		
发明人	郑成显 蔡美荣 柳银善 金亨宣 金南洙 金永勋 李镐在		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09B57/007 H01L51/5012 C09K2211/1425 H01L51/008 H01L51/0085 H01L51/5048 C09K2211/1416 C09K11/06 C09B57/00 H01L51/0037 C09K2211/1466 C09K2211/14 C09B69/109 H01L51/0094 H05B33/20 H01L51/004 H01L51/0081 C09K2211/1433 H01L51/0042 H01L51/5016		
代理人(译)	王琦		
优先权	1020070048246 2007-05-17 KR		
其他公开文献	CN101641422B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种用于OLED有机层的具有硅和/或锡的乙烯基类聚合物。所述聚合物可溶于有机溶剂中，能够发出从红光到蓝光波长的荧光和磷光以便用于OLED中有机发光层的主体材料。

