



(21)申請案號：106104685

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 14 日

(51)Int. Cl. :

C08G77/06 (2006.01)C08G77/14 (2006.01)C08G77/26 (2006.01)C08G77/54 (2006.01)C08L83/04 (2006.01)C09K11/06 (2006.01)H01L51/50 (2006.01)

(30)優先權：2016/02/15歐洲專利局16000371.1

(71)申請人：德商馬克專利公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)
德國

(72)發明人：葛洛坦紐勒 拉福 GROTTENMUELLER, RALF (DE)；葛西亞一明奎蘭 亞伯拉罕 卡沙斯 GARCIA-MINGUILLAN, ABRAHAM CASAS (ES)；北文雄 KITA, FUMIO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN102585516AUS2015/0188006A1WO02/068535A1

審查人員：湯有春

申請專利範圍項數：13 項圖式數：0共 35 頁

(54)名稱

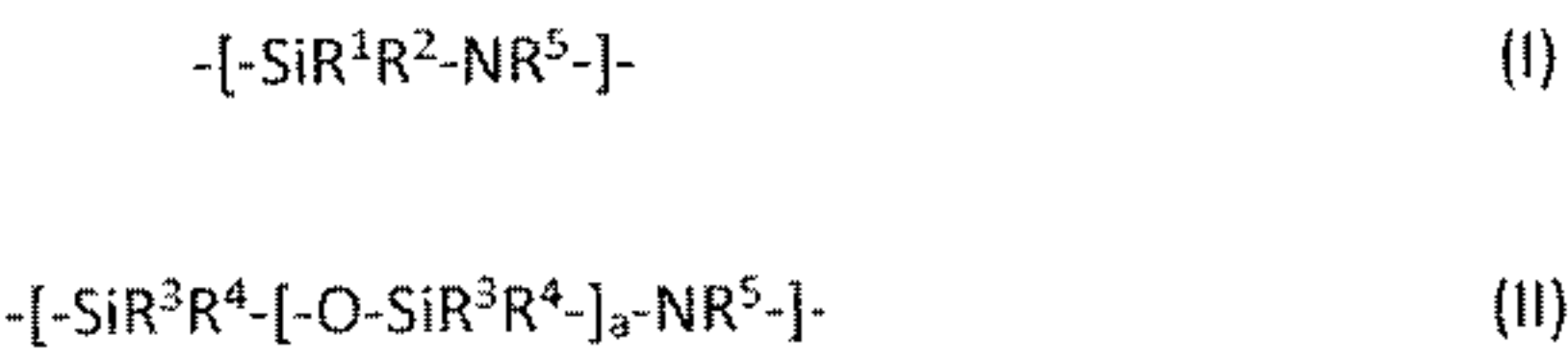
矽氮烷—矽氧烷無規共聚物、其製法及用途

(57)摘要

本發明係關於矽氮烷-矽氧烷無規共聚物以及其製法及其用途，具體而言於 LED 中之用途。

The present invention relates to silazane-siloxane random copolymers as well as their production and their uses, particularly in LEDs.

特徵化學式：





I713694

公告本

【發明摘要】

申請日：106/02/14

IPC分類：**C08G 77/06** (2006.01)
C08G 77/14 (2006.01)
C08G 77/26 (2006.01)
C08G 77/54 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

【中文發明名稱】

矽氮烷－矽氧烷無規共聚物、其製法及用途

【英文發明名稱】

SILAZANE-SILOXANE RANDOM COPOLYMERS, THEIR
PRODUCTION AND USE

【中文】

本發明係關於矽氮烷-矽氧烷無規共聚物以及其製法及其用途，具體而言於LED中之用途。

【英文】

The present invention relates to silazane-siloxane random copolymers as well as their production and their uses, particularly in LEDs.

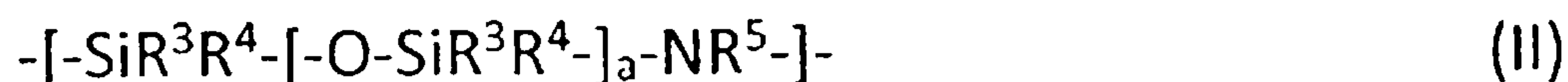
【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



公告本

【發明說明書】

【中文發明名稱】

矽氮烷－矽氧烷無規共聚物、其製法及用途

【英文發明名稱】

SILAZANE-SILOXANE RANDOM COPOLYMERS, THEIR
PRODUCTION AND USE

【技術領域】

本發明係關於矽氮烷-矽氧烷無規共聚物以及其製法及其用途，具體而言於LED中之用途。

【先前技術】

近年來，電子工業已經看到已使用幾十年而沒有重大改良之習用技術之快速替代。

一個該實例係習用白熾燈泡正被發光二極體(LED)替代。白熾燈泡之壽命通常為約數千小時，而LED具有數萬小時之壽命。若LED中之發光材料可有效地經保護免受環境因素(例如氧及水分)之降解，該等長壽命才能成為可能。通常，此係藉由以聚合物囊封LED來進行。然而，該等囊封聚合物需要滿足眾多其他要求：

- 該聚合物必須耐受高溫而不降低機械及/或光學性質；
- 除光學清晰度及高使用溫度以外，該聚合物需要具有高折射率；
- 要求該聚合物具有高的高強度輻射抗性；及
- 需要聚合物在彈性模數方面可自極軟變化至堅硬。

最近，已在US 2015/0188006 A1中提出聚矽氮烷/聚矽氧烷共聚物作為囊封聚合物。

該等共聚物例如揭示於WO 02/068535 A1中。

然而，該等聚合物以及其製造方法仍有改良之餘地，具體而言在機械性質與熱及/或光穩定性之間之平衡方面。儘管其顯示良好熱及光穩定性，但目前的聚矽氮烷傾向於(例如)形成嚴重裂縫，具體而言形成微裂縫，且亦展現與添加劑之有限相容性。

因此，本申請案之目標係提供具有改良性質、具體而言在LED應用中具有改良性質之聚合物。

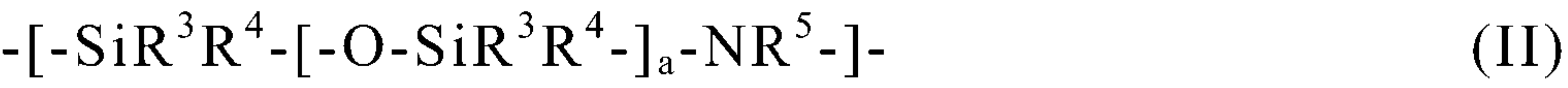
本申請案之目標亦係提供製造具有改良性質之該等聚合物之方法。

此外，本申請案之目標係提供可易於擴大至工業規模及/或容許易於製造定製聚合物之撓性且通用之方法。

【發明內容】

本發明者現已驚奇地發現，可藉由本申請案之聚合物及製程個別地或以任一組合來達成上述目標。

因此，本申請案提供以無規順序包含第一單體單元M¹及第二單體單元M²之聚合物，其中該第一單體單元M¹具有式(I)且該第二單體單元M²具有式(II)

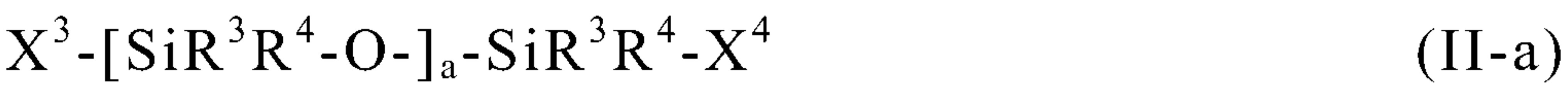


其中

R¹、R²、R³、R⁴及R⁵在每次出現時彼此獨立地選自由H及二價碳基組成之群；且

a 係至少1且至多10之整數。

因此，本申請案提供方法，其包含藉由使有機矽烷、胺及有機矽氧烷反應獲得矽氮烷-矽氧烷無規共聚物之步驟，其中該有機矽烷包含兩個鹵素末端基團且有機矽氧烷具有式(II-a)



且胺具有式(III)



其中

X^3 及 X^4 係相同的且在每次出現時獨立地選自由OH、Cl、Br、I組成之群；

R^3 、 R^4 及 R^5 在每次出現時獨立地係H或二價碳基；且

a 係至少1且至多10之整數。

【實施方式】

出於本申請案之目的，術語「有機矽烷」用於表示矽烷之有機基(organyl)衍生物，亦即其中一或多個氫由相應數目個有機基替代之矽烷。

出於本申請案之目的，術語「有機矽氧烷」用於表示矽氧烷之有機基衍生物，亦即其中一或多個氫由相應數目個有機基替代之矽氧烷。

出於本申請案之目的，術語「有機基」用於表示無論官能基類型如何均在碳原子處具有一個自由價之任一有機取代基。

出於本申請案之目的，術語「有機雜原子基團(organoheteryl)」用於表示含有碳之任一單價基團，其因此係有機的，但其在非碳原子處具有自由價。

出於本申請案之目的，術語「二價碳基」包括有機基及有機雜原子基團。如本文所使用，術語「碳基」應理解為意指任一單價或多價有機基

團部分，其包含至少一個碳原子或並無任一非碳原子(例如-C≡C-)或視情況包含一或多個雜原子(例如羰基等)。

術語「烴基」應理解為意指另外含有一或多個H原子且視情況含有一或多個雜原子之碳基。

本文所用術語「雜原子」應理解為意指有機化合物中不為H原子或C原子之原子，且較佳應理解為意指N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge。

包括3個或更多個C原子之鏈之碳基或烴基可為直鏈、具支鏈及/或環狀(包括螺環及/或稠合環)。

較佳之碳基及烴基包括烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰基氧基及烷氧基羰基氧基，其每一者均視情況經取代且具有1至40個、較佳1至25個、極佳1至18個C原子，另外包括具有6至40個、較佳6至25個C原子之視情況經取代之芳基或芳氧基，另外包括烷基芳氧基、芳基羰基、芳氧基羰基、芳基羰基氧基及芳氧基羰基氧基，其每一者均視情況經取代且具有6至40個、較佳7至40個C原子，其中所有該等基團皆視情況含有一或多個較佳選自N、O、S、P、Si、Se、As、Te及Ge之雜原子。

碳基或烴基可為飽和或不飽和非環狀基團或飽和或不飽和環狀基團。不飽和非環狀或環狀基團較佳，尤其係芳基、烯基及炔基(尤其乙炔基)。當C₁-C₄₀碳基或烴基呈非環狀時，該基團可為直鏈或具支鏈。C₁-C₄₀碳基或烴基包括(例如)：C₁-C₄₀烷基、C₁-C₄₀氟烷基、C₁-C₄₀烷氧基或氧雜烷基、C₂-C₄₀烯基、C₂-C₄₀炔基、C₃-C₄₀烯丙基、C₄-C₄₀烷基二烯基、C₄-C₄₀多烯基、C₂-C₄₀酮基、C₂-C₄₀酯基、C₆-C₁₈芳基、C₆-C₄₀烷基芳基、C₆-C₄₀芳基烷基、C₄-C₄₀環烷基、C₄-C₄₀環烯基及諸如此類。前述基團中之尤佳者分別係C₁-C₂₀烷基、C₁-C₂₀氟烷基、C₂-C₂₀烯基、C₂-C₂₀炔

基、 C_3 - C_{20} 烯丙基、 C_4 - C_{20} 烷基二烯基、 C_2 - C_{20} 酮基、 C_2 - C_{20} 酯基、 C_6 - C_{12} 芳基及 C_4 - C_{20} 多烯基。亦包括具有碳原子之基團與具有雜原子之基團的組合，例如經矽基、較佳地三烷基矽基取代之炔基、較佳地乙炔基。

本文所用術語「芳基」及「雜芳基」較佳意指具有4至30個環C原子之單環、二環或三環芳族或雜芳族基團，其亦可包含稠合環且視情況經一或多個基團L取代，其中L係選自鹵素、-CN、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、 $-C(=O)NR^0R^{00}$ 、 $-C(=O)X^0$ 、 $-C(=O)R^0$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR^0R^{00}$ 、-SH、 $-SR^0$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_2R^0$ 、-OH、 $-NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-SF_5$ 、P-Sp-、視情況經取代之矽基、或視情況經取代且視情況包含一或多個雜原子之具有1至40個C原子之碳基或烴基，且較佳係視情況經氟化之具有1至20個C原子之烷基、烷氧基、硫烷基、烷基羰基、烷氧基羰基或烷氧基羰基氧基，且 R^0 、 R^{00} 、 X^0 、P及Sp具有上下文所給出之含義。

極佳之取代基L係選自鹵素(最佳為F)或具有1至12個C原子之烷基、烷氧基、氧雜烷基、硫烷基、氟烷基及氟烷氧基或具有2至12個C原子之烯基及炔基。

尤佳之芳基及雜芳基係苯基、一或多個CH基團由N替代之苯基、萘、噻吩、硒吩、噻吩并噻吩、二噻吩并噻吩、萘及噁唑，其全部皆可未經取代、經如上文所定義之L單取代或多取代。極佳環係選自吡咯、較佳地N-吡咯、呋喃、吡啶、較佳地2-吡啶或3-吡啶、嘧啶、噻嗪、吡嗪、三唑、四唑、吡唑、咪唑、異噻唑、噻唑、噻二唑、異噁唑、噁唑、噁二唑、噻吩、較佳地2-噻吩、硒吩、較佳地2-硒吩、噻吩并[3,2-b]噻吩、噻吩并[2,3-b]噻吩、呋喃並[3,2-b]呋喃、呋喃並[2,3-b]呋喃、硒吩并[3,2-b]硒吩、硒吩并[2,3-b]硒吩、噻吩并[3,2-b]噻吩、噻吩并[3,2-b]呋喃、呋

噪、異吡啶、苯并[b]呋喃、苯并[b]噻吩、苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩、苯并[2,1-b;3,4-b']二噻吩、喹啉、2-甲基喹啉、異喹啉、喹喔啉、喹啉、苯并三唑、苯并咪唑、苯并噻唑、苯并異噻唑、苯并異噁唑、苯并噁二唑、苯并噁唑、苯并噻二唑，其全部皆可未經取代、經如上文所定義之L單取代或多取代。芳基及雜芳基之其他實例係選自下文所顯示基團之彼等。

烷基或烷氧基(即，其中末端CH₂基團經-O-代替)可為直鏈或具支鏈。其較佳係直鏈(straight-chain或linear)。該等烷基及烷氧基之適宜實例係甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十三烷氧基或十四烷氧基。較佳烷基及烷氧基具有1、2、3、4、5、6、7、8、9或10個碳原子。該等較佳烷基及烷氧基之適宜實例可選自由以下組成之群：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基及癸氧基。

一或多個CH₂基團由-CH=CH-替代之烯基可為直鏈或具支鏈。其較佳為直鏈的，具有2至10個C原子且因此較佳地係乙烯基、丙-1-烯基或丙-2-烯基、丁-1-烯基、丁-2-烯基或丁-3-烯基、戊-1-烯基、戊-2-烯基、戊-3-烯基或戊-4-烯基、己-1-烯基、己-2-烯基、己-3-烯基、己-4-烯基或己-5-烯基、庚-1-烯基、庚-2-烯基、庚-3-烯基、庚-4-烯基、庚-5-烯基或庚-6-烯基、辛-1-烯基、辛-2-烯基、辛-3-烯基、辛-4-烯基、辛-5-烯基、辛-6-烯基或辛-7-烯基、壬-1-烯基、壬-2-烯基、壬-3-烯基、壬-4-烯基、壬-

5-烯基、壬-6-烯基、壬-7-烯基或壬-8-烯基、癸-1-烯基、癸-2-烯基、癸-3-烯基、癸-4-烯基、癸-5-烯基、癸-6-烯基、癸-7-烯基、癸-8-烯基或癸-9-烯基。

尤佳烯基係C₂-C₇-1E-烯基、C₄-C₇-3E-烯基、C₅-C₇-4-烯基、C₆-C₇-5-烯基及C₇-6-烯基，尤其為C₂-C₇-1E-烯基、C₄-C₇-3E-烯基及C₅-C₇-4-烯基。尤佳烯基之實例係乙烯基、1E-丙烯基、1E-丁烯基、1E-戊烯基、1E-己烯基、1E-庚烯基、3-丁烯基、3E-戊烯基、3E-己烯基、3E-庚烯基、4-戊烯基、4Z-己烯基、4E-己烯基、4Z-庚烯基、5-己烯基、6-庚烯基及諸如此類。具有最多5個C原子之烯基通常較佳。

氧雜烷基(亦即，其中一個CH₂基團由-O-替代)較佳係(例如)直鏈2-氧雜丙基(=甲氧基甲基)、2-(乙氧基甲基)或3-氧雜丁基(=2-甲氧基乙基)、2-、3-或4-氧雜戊基、2-、3-、4-或5-氧雜己基、2-、3-、4-、5-或6-氧雜庚基、2-、3-、4-、5-、6-或7-氧雜辛基、2-、3-、4-、5-、6-、7-或8-氧雜壬基或2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或9-氧雜癸基。氧雜烷基(亦即，其中一個CH₂基團由-O-替代)較佳係(例如)直鏈2-氧雜丙基(=甲氧基甲基)、2-氧雜丁基(=乙氧基甲基)或3-氧雜丁基(=2-甲氧基乙基)、2-、3-或4-氧雜戊基、2-、3-、4-或5-氧雜己基、2-、3-、4-、5-或6-氧雜庚基、2-、3-、4-、5-、6-或7-氧雜辛基、2-、3-、4-、5-、6-、7-或8-氧雜壬基或2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或9-氧雜癸基。

在一個CH₂基團由-O-替代且一個CH₂基團由-CO-替代之烷基中，該等基團較佳相鄰。因此，該等基團一起形成羧氧基-C(O)-O-或氧基羧基-O-C(O)-。較佳地，此基團為直鏈並具有2至6個C原子。因此，其較佳地選自由以下組成之群：乙醯氧基、丙醯氧基、丁醯氧基、戊醯氧基、己醯

氧基、乙醯氧基甲基、丙醯氧基甲基、丁醯氧基甲基、戊醯氧基甲基、2-乙醯氧基乙基、2-丙醯氧基乙基、2-丁醯氧基乙基、3-乙醯氧基丙基、3-丙醯氧基丙基、4-乙醯氧基丁基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、丁氧基羰基、戊氧基羰基、甲氧基羰基甲基、乙氧基羰基甲基、丙氧基羰基甲基、丁氧基羰基甲基、2-(甲氧基羰基)乙基、2-(乙氧基羰基)乙基、2-(丙氧基羰基)乙基、3-(甲氧基羰基)丙基、3-(乙氧基羰基)丙基及4-(甲氧基羰基)-丁基。

兩個或更多個 CH_2 基團由-O-及/或-C(O)O-替代之烷基可為直鏈或具支鏈。其較佳係直鏈並具有3至12個C原子。因此，其較佳地選自由以下組成之群：雙-羧基-甲基、2,2-雙-羧基-乙基、3,3-雙-羧基-丙基、4,4-雙-羧基-丁基、5,5-雙-羧基-戊基、6,6-雙-羧基-己基、7,7-雙-羧基-庚基、8,8-雙-羧基-辛基、9,9-雙-羧基-壬基、10,10-雙-羧基-癸基、雙-(甲氧基羰基)-甲基、2,2-雙-(甲氧基羰基)-乙基、3,3-雙-(甲氧基羰基)-丙基、4,4-雙-(甲氧基羰基)-丁基、5,5-雙-(甲氧基羰基)-戊基、6,6-雙-(甲氧基羰基)-己基、7,7-雙-(甲氧基羰基)-庚基、8,8-雙-(甲氧基羰基)-辛基、雙-(乙氧基羰基)-甲基、2,2-雙-(乙氧基羰基)-乙基、3,3-雙-(乙氧基羰基)-丙基、4,4-雙-(乙氧基羰基)-丁基及5,5-雙-(乙氧基羰基)-己基。

硫烷基(即其中一個 CH_2 基團由-S-替代)較佳為直鏈硫甲基(- SCH_3)、1-硫乙基(- SCH_2CH_3)、1-硫丙基(= - $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、1-(硫丁基)、1-(硫戊基)、1-(硫己基)、1-(硫庚基)、1-(硫辛基)、1-(硫壬基)、1-(硫癸基)、1-(硫十一烷基)或1-(硫十二烷基)，其中較佳地，毗鄰 sp^2 雜化乙烯基碳原子之 CH_2 基團經替代。

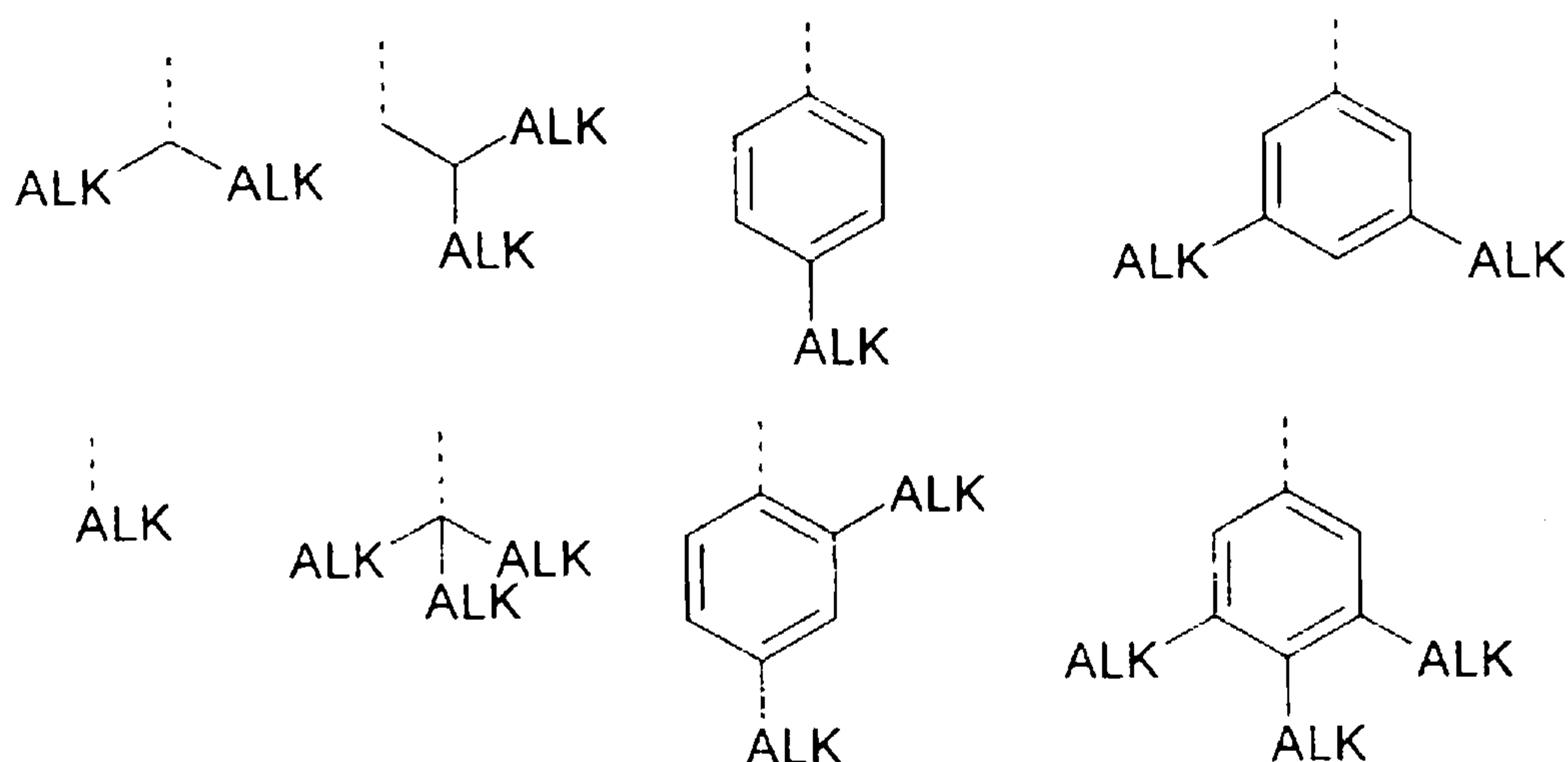
氟烷基較佳係全氟烷基 $\text{C}_i\text{F}_{2i+1}$ ，其中i係1至15之整數，具體而言

CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 或 C_8F_{17} ，極佳係 C_6F_{13} ，或部分地經氟化之烷基，具體而言1,1-二氟烷基，其全部係直鏈或具支鏈。

烷基、烷氧基、烯基、氧雜烷基、硫烷基、羰基及羧基可為非對掌性或對掌性基團。尤佳對掌性基團係(例如) 2-丁基(=1-甲基丙基)、2-甲基丁基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、2-乙基己基、2-丙基戊基，具體而言2-甲基丁基、2-甲基丁氧基、2-甲基戊氧基、3-甲基戊氧基、2-乙基-己氧基、1-甲基己氧基、2-辛氧基、2-氧雜-3-甲基丁基、3-氧雜-4-甲基戊基、4-甲基己基、2-己基、2-辛基、2-壬基、2-癸基、2-十二烷基、6-甲氧基辛氧基、6-甲基辛氧基、6-甲基辛醯基氧基、5-甲基庚氧基羰基、2-甲基丁醯基氧基、3-甲基戊醯基氧基、4-甲基己醯基氧基、2-氯丙醯基氧基、2-氯-3-甲基丁醯基氧基、2-氯-4-甲基戊醯基氧基、2-氯-3-甲基戊醯基氧基、2-甲基-3-氧雜戊基、2-甲基-3-氧雜己基、1-甲氧基丙基-2-氧基、1-乙氧基丙基-2-氧基、1-丙氧基丙基-2-氧基、1-丁氧基丙基-2-氧基、2-氟辛氧基、2-氟癸氧基、1,1,1-三氟-2-辛氧基、1,1,1-三氟-2-辛基、2-氟甲基辛氧基。極佳者係2-己基、2-辛基、2-辛氧基、1,1,1-三氟-2-己基、1,1,1-三氟-2-辛基及1,1,1-三氟-2-辛氧基。

較佳非對掌性具支鏈基團係異丙基、異丁基(=甲基丙基)、異戊基(=3-甲基丁基)、第三丁基、異丙氧基、2-甲基-丙氧基及3-甲基丁氧基。

在較佳實施例中，烴基彼此獨立地選自具有1至30個C原子之一級、二級或三級烷基或烷氧基，其中一或多個H原子視情況經F或視情況經烷基化或烷氧基化且具有4至30個環原子之芳基、芳氧基、雜芳基或雜芳氧基替代。此類型之極佳基團係選自由以下各式組成之群：



其中「ALK」表示視情況經氟化、較佳直鏈之具有1至20個、較佳地1至12個C原子(在三級基團之情形下極佳地1至9個C原子)之烷基或烷氧基，且虛線表示至該等基團所附接之環之連接。該等基團中之尤佳者係其中所有ALK子基團皆相同之彼等。

$-\text{CY}^1=\text{CY}^2-$ 較佳為 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 或 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})-$ 。

如本文中所使用，「鹵素」包括F、Cl、Br或I，較佳係F、Cl或Br。

出於本申請案之目的，術語「經取代」用於表示所存在之一或多個氫由如本文所定義之基團 R^{S} 替代。

R^{S} 在每次出現時獨立地選自由以下組成之群：如本文所定義之任一基團 R^{T} ；具有1至40個碳原子之烴基，其中該烴基可經一或多個基團 R^{T} 進一步取代，及具有1至40個碳原子且包含一或多個選自由N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge組成之群之雜原子之烴基，其中N、O及S為較佳雜原子，其中該烴基可經一或多個基團 R^{T} 進一步取代。

適宜作為 R^{S} 之烴基之較佳實例在每次出現時可獨立地選自苯基、經一或多個基團 R^{T} 取代之苯基、烷基及經一或多個基團 R^{T} 取代之烷基，其中該烷基具有至少1個、較佳地至少5個、更佳地至少10個且最佳地至少15個碳原子及/或具有至多40個、更佳地至多30個、甚至更佳地至多25個

且最佳地至多20個碳原子。應注意，例如，適宜作為 R^S 之烷基亦包括氟化烷基，亦即其中一或多個氫由氟替代之烷基，及全氟化烷基，亦即其中所有氫皆由氟替代之烷基。

R^T 在每次出現時獨立地選自由以下組成之群： F 、 Br 、 Cl 、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(O)NR^0R^{00}$ 、 $-C(O)X^0$ 、 $-C(O)R^0$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR^0R^{00}$ 、 $-SH$ 、 $-SR^0$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_2R^0$ 、 $-OH$ 、 $-OR^0$ 、 $-NO_2$ 、 $-SF_5$ 及 $-SiR^0R^{00}R^{000}$ 。較佳 R^T 係選自由以下組成之群： F 、 Br 、 Cl 、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(O)NR^0R^{00}$ 、 $-C(O)X^0$ 、 $-C(O)R^0$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR^0R^{00}$ 、 $-SH$ 、 $-SR^0$ 、 $-OH$ 、 $-OR^0$ 及 $-SiR^0R^{00}R^{000}$ 。

R^0 、 R^{00} 及 R^{000} 在每次出現時彼此獨立地選自由 H 、 F 、具有1至40個碳原子之烴基組成之群。該等烴基較佳地具有至少5個、更佳地至少10個且最佳地至少15個碳原子。該等烴基較佳地具有至多30個、甚至更佳地至多25個且最佳地至多20個碳原子。較佳地， R^0 、 R^{00} 及 R^{000} 在每次出現時彼此獨立地選自由以下組成之群： H 、 F 、烷基、氟化烷基、烯基、炔基、苯基及氟化苯基。更佳地， R^0 、 R^{00} 及 R^{000} 在每次出現時彼此獨立地選自由以下組成之群： H 、 F 、烷基、氟化、較佳地全氟化烷基、苯基及氟化、較佳地全氟化苯基。

應注意，例如，適宜作為 R^0 、 R^{00} 及 R^{000} 之烷基亦包括全氟化烷基，亦即其中所有氫皆由氟替代之烷基。烷基之實例可選自由以下組成之群：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基(或「t-丁基」)、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九

烷基及二十烷基(-C₂₀H₄₁)。

X⁰係鹵素。較佳地，X⁰選自由F、Cl及Br組成之群組。

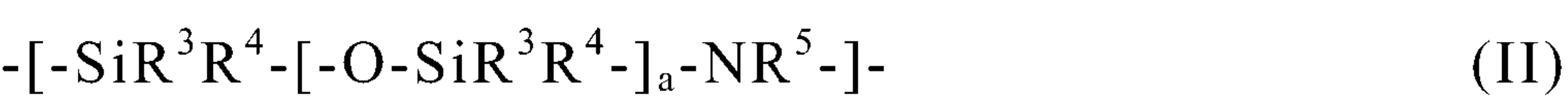
本申請案係關於聚合物，其在本文中通常稱作「矽氮烷-矽氧烷無規共聚物」，其以無規順序包含第一單體單元M¹及第二單體單元M²。

該第一單體單元M¹具有式(I)



其中R¹、R²及R⁵係如本文所定義。

該第二單體單元M²具有式(II)



其中R³、R⁴、R⁵及a係如上文所定義。

a係至少1且至多10之整數。例如，a可為由1、2、3、4、5、6、7、8、9及10組成之群中之任一者。

R¹、R²、R³、R⁴及R⁵在每次出現時獨立地係H或二價碳基，較佳地H或如上文所定義之二價碳基。

關於R¹、R²、R³、R⁴及R⁵，較佳二價碳基在每次出現時可獨立地選自組成之群由烷基、經取代之烷基、環烷基、經取代之環烷基、烯基、經取代之烯基、鏈二烯基、經取代之鏈二烯基、芳基及經取代之芳基。

關於R¹、R²、R³、R⁴及R⁵，更佳二價碳基在每次出現時可獨立地選自由以下組成之群：烷基、經取代之烷基、環烷基、經取代之環烷基、烯基、經取代之烯基、鏈二烯基及經取代之鏈二烯基。

關於R¹、R²、R³、R⁴及R⁵，甚至更佳二價碳基在每次出現時可獨立地選自由以下組成之群：烷基、經取代之烷基、烯基、經取代之烯基、鏈二烯基及經取代之鏈二烯基。

關於 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 ，再甚至更佳二價碳基在每次出現時可獨立地選自由烷基及經取代之烷基組成之群。

關於 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 ，最佳二價碳基在每次出現時可獨立地選自由烷基組成之群。

關於 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 ，較佳烷基可選自具有至少1個碳原子且至多40個碳原子、較佳地至多30或20個碳原子、更佳地至多15個碳原子、再甚至更佳地至多10個碳原子且最佳地至多5個碳原子之烷基。

關於 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 ，具有至少1個碳原子且至多5個碳原子之烷基可例如獨立地選自由甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、異戊基(2,2-甲基-丁基)及新戊基(2,2-二甲基-丙基)組成之群；較佳地選自由甲基、乙基、正丙基及異丙基組成之群；更佳地為甲基或乙基；且最佳地為甲基。

關於 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 ，較佳環烷基可選自具有至少3個、較佳地至少4個且最佳地至少5個碳原子之環烷基。關於 R^1 及 R^2 ，較佳環烷基可選自具有至多30個、較佳地至多25個、更佳地至多20個、甚至更佳地至多15個且最佳地至多10個碳原子之環烷基。

關於 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 ，環烷基之較佳實例可選自由環戊基、環己基、環庚基及環辛基組成之群。

關於 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 ，較佳烯基可選自具有至少2個碳原子且至多20個、更佳地至多15個、甚至更佳地至多10個且最佳地至多6個碳原子之烯基。該烯基可在分子內之任一位置處包含C=C雙鍵；例如，C=C雙鍵可為末端或非末端的。

關於 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 ，具有至少2個且至多10個碳原子之烯基

可為乙烯基或烯丙基，較佳地乙烯基。

關於 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 ，較佳鏈二烯基可選自具有至少4個且至多20個、更佳地至多15個、甚至更佳地至多10個且最佳地至多6個碳原子之鏈二烯基。該烯基可在分子內之任一位置處包含兩個C=C雙鍵，前提係兩個C=C雙鍵彼此不毗鄰；例如，C=C雙鍵可為末端或非末端的。

關於 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 ，具有至少4個且至多6個碳原子之鏈二烯基可為(例如)丁二烯或己二烯。

關於 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 ，較佳芳基可選自具有至少6個碳原子、且至多30個、較佳地至多24個碳原子之芳基。

關於 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 ，芳基之較佳實例可選自由苯基、萘基、菲基、蒽基、稠四苯基、苯并[a]蒽基、稠五苯基、蒎基、苯并[a]芘基、藜基、芘基、茚基、萓基及該等中之任一者組成之群，其中一或多個(例如2個、3個或4個) CH基團由N替代。在該等苯基、萘基及該等中之任一者中，其中一或多個(例如2個、3個或4個) CH基團由N替代。苯基係最佳的。

較佳地，本發明矽氮烷-矽氧烷無規共聚物具有至少1,000 g/mol、更佳地至少2,000 g/mol、甚至更佳地至少3,000 g/mol之分子量 M_w ，如藉由GPC所測定。

若需要，可藉由氟化物催化之交聯或藉由鹼催化之交聯改變、較佳地增加本發明矽氮烷-矽氧烷無規共聚物之分子量。該等方法為熟習此項技術者所熟知。其他細節可參見實例。

如與目前使用之標準材料(例如苯基聚矽氧或有機聚矽氮烷)相比，本發明矽氮烷-矽氧烷無規共聚物之特徵在於極佳的耐溫性及/或壽命。不希

望限於理論，據信本發明矽氮烷-矽氧烷無規共聚物之改良性能係由其特定的無規結構引起的，該結構避免形成剛性區且藉此據信使得裂縫(具體而言微裂縫)之形成減少。

本申請案亦關於包含藉由使一或多種有機矽烷、胺及一或多種有機矽氧烷反應獲得如本文所定義之矽氮烷-矽氧烷無規共聚物之步驟之方法。

該一或多種有機矽烷包含兩個鹵素末端基團，亦即為 α,ω -二鹵基-有機矽烷。末端基團可相同或不同；較佳地其係相同的。較佳地，兩個鹵素末端基團均為Cl。

較佳地，該有機矽烷具有式(I-a)

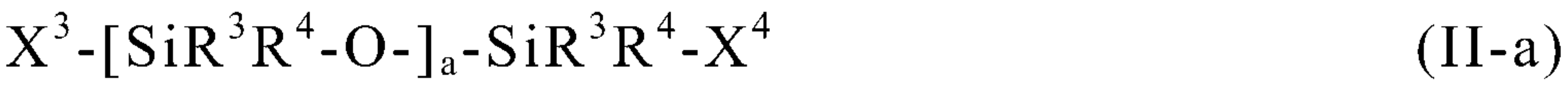


其中 R^1 、 R^2 、 X^1 及 X^2 係如本文所定義。

X^1 及 X^2 在每次出現時彼此獨立地選自由Cl、Br、I組成之群。較佳地 X^1 及 X^2 係Cl。

有機矽氧烷包含兩個鹵素末端基團，較佳地兩個Cl末端基團，或兩個羥基(-OH)末端基團。

較佳地，該有機矽氧烷具有式(II)



其中a、 X^3 、 X^4 、 R^3 及 R^4 係如本文所定義。

a係至少1且至多10之整數。例如，a可為由1、2、3、4、5、6、7、8、9及10組成之群中之任一者。

X^3 及 X^4 係相同的且在每次出現時獨立地較佳地選自由Cl、Br、I及OH組成之群，更佳地係Cl或OH。

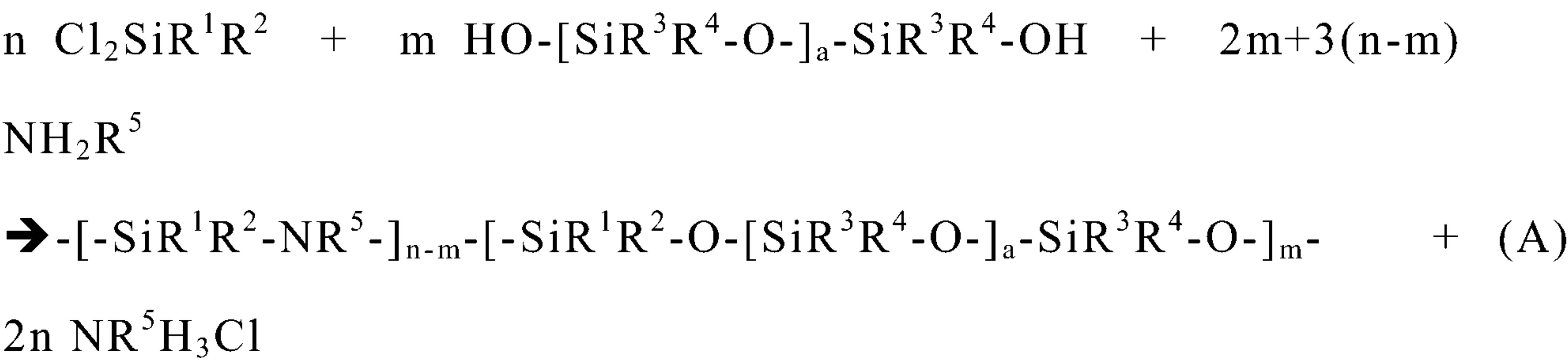
較佳地，該胺具有式(III)



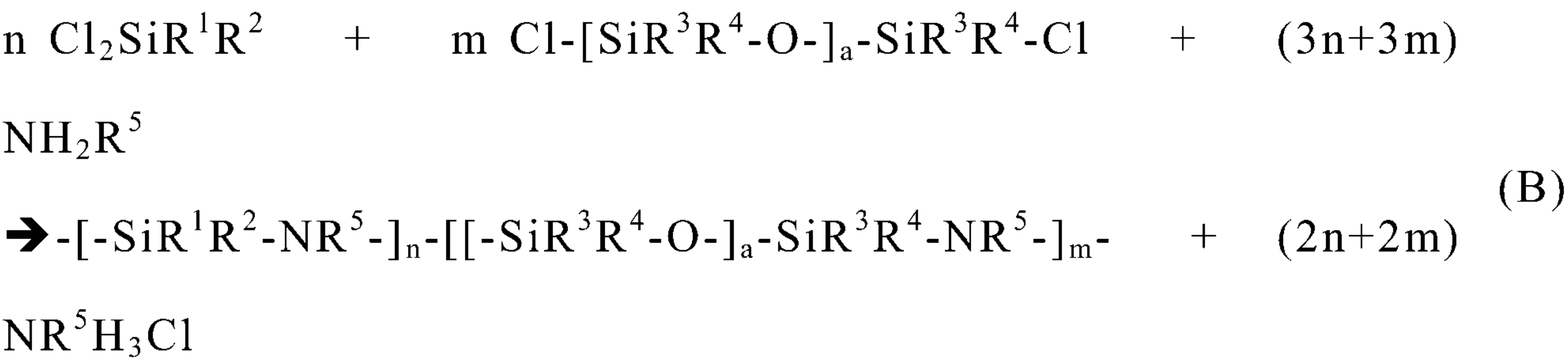
其中R⁵係如本文所定義。較佳地，R⁵係H或甲基，最佳地H。

應注意該胺亦可為具有不同基團R⁵之胺之摻合物。

根據本申請案獲得矽氮烷-矽氧烷無規共聚物之較佳方法可由(例如)以下途徑(A)及(B)表示



其中n ≥ m，



使有機矽烷、胺及有機矽氧烷反應之條件並不特別受限。然而，較佳在條件(例如，關於溫度及溶劑)之特定範圍內實施反應。較佳地，該溶劑係非質子性有機溶劑，例如烴、芳香族化合物、酯或醚。該等溶劑之實例係正庚烷、環己烷、二甲苯、吡啶、四氫呋喃、1,4-二噁烷、乙酸甲酯或乙酸乙酯。

較佳地，本發明反應在至少-30℃且至多120℃、更佳地至少-20℃且至多110℃且最佳地至少-10℃且至多100℃之溫度下實施。

另一較佳合成方法係在液體胺中(例如在液體氨中)實施反應。那麼，胺同時係溶劑及反應物。若使用液體氨，則較佳反應條件係至少-20℃且至多40℃之溫度及至多20巴(bar)之壓力。

本申請案亦係關於製造電子裝置之方法，該製程除使有機矽烷、胺及有機矽氧烷反應由此獲得矽氮烷-矽氧烷無規共聚物之步驟以外，其包含提供包含如此獲得之矽氮烷-矽氧烷無規共聚物之組合物並將其施加至電子裝置中之基板之步驟。

較佳地，製造電子裝置之方法由此包含以下步驟：

(a) 藉由使有機矽烷、氨或胺及有機矽氧烷反應獲得矽氮烷-矽氧烷無規共聚物，

(b) 提供包含在步驟(a)中獲得之矽氮烷-矽氧烷無規共聚物之組合物，及

(c) 隨後將該組合物沈積於基板上。

較佳地，除矽氮烷-矽氧烷無規共聚物以外，該組合物進一步包含一或多種選自由以下組成之群之物質：發光材料、黏度改良劑、表面活性劑、影響膜形成之添加劑、影響蒸發性質之添加劑、交聯劑及溶劑。最佳地，該組合物進一步包含發光材料。

較佳地，該發光材料係磷光體，亦即具有發光性質之物質。術語「發光」意欲包括磷光性以及螢光性。

出於本申請案之目的，磷光體之類型並不特別受限。適宜磷光體為熟習此項技術者熟知且可易於自商業來源獲得。出於本申請案之目的，術語「磷光體」意欲包括在電磁光譜之一個波長中吸收且在不同波長下發射之材料。

適宜磷光體之實例係包含一或多個發射中心之呈粒子形式之無機螢光材料。該等發射中心可藉由(例如)使用所謂的活化劑形成，該等活化劑較佳地為選自由稀土元素、過渡金屬元素、主族元素及該等中之任一者之任一組合之原子或離子組成之群。適宜稀土元素之實例可選自由La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu組成之群。適宜過渡金屬元素之實例可選自由Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Au及Zn組成之群。適宜主族元素之實例可選自由Na、Tl、Sn、Pb、Sb及Bi組成之群。適宜磷光體之實例包括基於以下之磷光體：石榴石、矽酸鹽、正矽酸鹽、硫代鎳酸鹽、硫化物、氮化物、基於矽之氮氧化物、次氨基矽酸鹽、次氨基矽酸鋁、側氧基次氨基矽酸鹽、側氧基次氨基矽酸鋁及稀土摻雜之矽鋁氮氧化物。

適宜黃色磷光體可包含或基於(例如)摻雜有Ce之 $(\text{Gd}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ ，例如市售摻銻鉕鋁石榴石(通常縮寫為「Ce:YAG」或「YAG:Ce」)；或 $\text{Th}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (TAG) ($0 \leq x \leq 3$)，其中M係選自由Y、Gd、La及Lu組成之群；或 $\text{Sr}_{2-x-y}\text{Ba}_x\text{Ca}_y\text{SiO}_4:\text{Eu}$ ($0 \leq x \leq 2$ ；且 $0 \leq y \leq 2$)。

綠色磷光體之實例可選自以下之群： $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ ； $\text{Sr}_{2-y}\text{Ba}_y\text{SiO}_4:\text{Eu}$ ($0 \leq y \leq 2$)及/或 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 。

適宜磷光體之實例可選自以下各項： $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{BaSrMgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、 BaTiP_2O_7 、 $(\text{Ba}, \text{Ti})_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ti}$ 、 $\text{Ba}_3\text{WO}_6:\text{U}$ 、 $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Be}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{CaLa}_4\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Pb}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ 、

$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、
 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{CaB}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、
 $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaB}_2\text{O}_4:\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{CaB}_2\text{P}_2\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_5\text{B}_2\text{SiO}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ 、
 $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 於 SiO_2 中 之
 $\text{CaBr}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 於 SiO_2 中 之 $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 於 SiO_2 中 之 $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 、
 $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ 、
 $\text{CaF}_2:\text{U}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ 、
 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{CaGeO}_3:\text{Mn}^{2+}$ 、 於 SiO_2
中 之 $\text{CaI}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 於 SiO_2 中 之 $\text{CaI}_2:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaLaBO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、
 $\text{CaLaB}_3\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{BO}_{6.5}:\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 、
 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、
 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 、
 CaMoO_4 、 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{CaO}:\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{CaO}:\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{CaO}:\text{Cu}^+$ 、 $\text{CaO}:\text{Eu}^{3+}$ 、
 $\text{CaO}:\text{Eu}^{3+},\text{Na}^+$ 、 $\text{CaO}:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaO}:\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{CaO}:\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{CaO}:\text{Sm}^{3+}$ 、
 $\text{CaO}:\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{CaO}:\text{Tl}$ 、 $\text{CaO}:\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\beta\text{-}$
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$ 、
 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Sn}^{2+}$ 、 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 、
 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_s(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_s(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sn}^{2+}$ 、 $\alpha\text{-}$
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、
 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaP}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Pb}^{2+}$ 、 $\alpha\text{-}$
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$ 、 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$ 、 $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Sn},\text{Mn}$ 、 $\alpha\text{-}$
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Tr}$ 、 $\text{CaS}:\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{CaS}:\text{Bi}^{3+},\text{Na}$ 、 $\text{CaS}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 、
 $\text{CaS}:\text{Cu}^+,\text{Na}^+$ 、 $\text{CaS}:\text{La}^{3+}$ 、 $\text{CaS}:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaSO}_4:\text{Bi}$ 、 $\text{CaSO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 、

$\text{CaSO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaSO}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaSO}_4:\text{Pb}^{2+}$ 、
 $\text{CaS}:\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{CaS}:\text{Pb}^{2+},\text{Cl}$ 、 $\text{CaS}:\text{Pb}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaS}:\text{Pr}^{3+},\text{Pb}^{2+},\text{Cl}$ 、 $\text{CaS}:\text{Sb}^{3+}$ 、
 $\text{CaS}:\text{Sb}^{3+},\text{Na}$ 、 $\text{CaS}:\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{CaS}:\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{CaS}:\text{Sn}^{2+},\text{F}$ 、 $\text{CaS}:\text{Tb}^{3+}$ 、
 $\text{CaS}:\text{Tb}^{3+},\text{Cl}$ 、 $\text{CaS}:\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{CaS}:\text{Yb}^{2+}$ 、 $\text{CaS}:\text{Yb}^{2+},\text{Cl}$ 、 $\text{CaSiO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 、
 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaSiO}_3:\text{Mn}^{2+},\text{Pb}$ 、
 $\text{CaSiO}_3:\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{CaSiO}_3:\text{Pb}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaSiO}_3:\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{CaSr}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Bi}^{3+}$ 、 β -
 $(\text{Ca},\text{Sr})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaTi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、
 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ 、 CaWO_4 、 $\text{CaWO}_4:\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{CaWO}_4:\text{W}$ 、
 $\text{Ca}_3\text{WO}_6:\text{U}$ 、 $\text{CaYAlO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{CaYBO}_4:\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{CaYBO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、
 $\text{CaYB}_{0.8}\text{O}_{3.7}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{CaY}_2\text{ZrO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 、 $(\text{Ca},\text{Zn},\text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}$ 、 CeF_3 、
 $(\text{Ce},\text{Mg})\text{BaAl}_{11}\text{O}_{18}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Ce},\text{Mg})\text{SrAl}_{11}\text{O}_{18}:\text{Ce}$ 、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce}:\text{Tb}$ 、
 $\text{Cd}_2\text{B}_6\text{O}_{11}:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CdS}:\text{Ag}^+,\text{Cr}$ 、 $\text{CdS}:\text{In}$ 、 $\text{CdS}:\text{In}$ 、 $\text{CdS}:\text{In},\text{Te}$ 、 $\text{CdS}:\text{Te}$ 、
 CdWO_4 、 CsF 、 CsI 、 $\text{CsI}:\text{Na}^+$ 、 $\text{CsI}:\text{Tl}$ 、 $(\text{ErCl}_3)_{0.25}(\text{BaCl}_2)_{0.75}$ 、
 $\text{GaN}:\text{Zn}$ 、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr},\text{Ce}$ 、 $\text{GdNbO}_4:\text{Bi}^{3+}$ 、
 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr},\text{Ce},\text{F}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ 、
 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}:\text{Tl}^+$ 、 $\text{KGa}_{11}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}:\text{Eu}$ 、
 $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{KMgF}_3:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{LaAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 、
 $\text{LaAlB}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{LaAlO}_3:\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{LaAsO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、
 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $(\text{La},\text{Ce},\text{Tb})\text{PO}_4:\text{Ce}:\text{Tb}$ 、 $\text{LaCl}_3:\text{Ce}^{3+}$ 、
 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{LaOBr}:\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{LaOBr}:\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{LaOCl}:\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{LaOCl}:\text{Eu}^{3+}$ 、
 $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 、
 $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{LaSiO}_3\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{LaSiO}_3\text{Cl}:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、
 $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{LiAlF}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{LiAlO}_2:\text{Fe}^{3+}$ 、

$\text{LiAlO}_2:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Li}_2\text{CaP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 、
 $\text{LiCeBa}_4\text{Si}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{LiCeSrBa}_3\text{Si}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 、
 $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{LiLaO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 、 $(\text{Lu},\text{Gd})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 、
 $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{LuTaO}_4:\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x\text{AlO}_3:\text{Ce}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 1$) 、
 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{MgSrAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Ce}$ 、 $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、
 $\text{MgBa}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{MgBa}_2(\text{PO}_4)_2:\text{U}$ 、 $\text{MgBaP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、
 $\text{MgBaP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{MgBa}_3\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{MgBa}(\text{SO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 、
 $\text{Mg}_3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{MgCaP}_2\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}$ 、
 $\text{Mg}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_3:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{MgCeAl}_n\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Mg}_4(\text{F})\text{GeO}_6:\text{Mn}^{2+}$ 、
 $\text{Mg}_4(\text{F})(\text{Ge},\text{Sn})\text{O}_6:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{MgF}_2:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、
 $\text{Mg}_8\text{Ge}_2\text{O}_{11}\text{F}_2:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{MgS}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{MgSiO}_3:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、
 $\text{Mg}_3\text{SiO}_3\text{F}_4:\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{MgSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{MgSO}_4:\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{MgSrBa}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、
 $\text{MgSrP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{MgSr}_5(\text{PO}_4)_4:\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{MgSr}_3\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 、
 $\text{Mg}_2\text{Sr}(\text{SO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 、 MgWO_4 、 $\text{MgYBO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、
 $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{NaI}:\text{Tl}$ 、 $\text{Na}_{1.23}\text{K}_{0.42}\text{Eu}_{0.12}\text{TiSi}_4\text{O}_{11}:\text{Eu}^{3+}$ 、
 $\text{Na}_{1.23}\text{K}_{0.42}\text{Eu}_{0.12}\text{TiSi}_5\text{O}_{13} \cdot x\text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Na}_{1.29}\text{K}_{0.46}\text{Er}_{0.08}\text{TiSi}_4\text{O}_{11}:\text{Eu}^{3+}$ 、
 $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}:\text{Tb}$ 、 $\text{Na}(\text{Mg}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2:\text{Mn}$ ($0 \leq x \leq 2$) 、
 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ 、 Yb^{3+} 、 $\text{NaYO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{P46}(70\%) + \text{P47}(30\%)$ 、
 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$ 、
 $\text{SrAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}(\text{F},\text{Cl},\text{Br})$ 、 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pb}^{2+}$ 、
 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pb}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{SrB}_8\text{O}_{13}:\text{Sm}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{Cl}_z\text{Al}_2\text{O}_{4-z/2}:\text{Mn}^{2+},\text{Ce}^{3+}$ 、
 $\text{SrBaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 於 SiO_2 中之 $\text{Sr}(\text{Cl},\text{Br},\text{I})_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 於 SiO_2 中之 $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、
 $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_w\text{F}_x\text{B}_4\text{O}_{6.5}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_w\text{F}_x\text{B}_y\text{O}_z:\text{Eu}^{2+},\text{Sm}^{2+}$ 、 $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、

$\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Pb}^{2+}$ 、
 $\text{SrIn}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Al}^{3+}$ 、 $(\text{Sr},\text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}$ 、 $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 、
 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrMoO}_4:\text{U}$ 、 $\text{SrO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+},\text{Cl}$ 、
 $\beta\text{-SrO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3:\text{Pb}^{2+}$ 、 $\beta\text{-SrO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3:\text{Pb}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 、 $\alpha\text{-SrO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{2+}$ 、
 $\text{Sr}_6\text{P}_5\text{BO}_{20}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+},\text{Pr}^{3+}$ 、
 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\beta\text{-Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 、
 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sb}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 、
 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Sn}^{2+}$ 、 $\beta\text{-Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$ 、 $\beta\text{-}$
 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+},\text{Mn}^{2+}(\text{Al})$ 、 $\text{SrS}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrS}:\text{Mn}^{2+}$ 、
 $\text{SrS}:\text{Cu}^+,\text{Na}$ 、 $\text{SrSO}_4:\text{Bi}$ 、 $\text{SrSO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{SrSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrSO}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 、
 $\text{Sr}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_6:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Al}^{3+}$ 、
 $\text{Sr}_3\text{WO}_6:\text{U}$ 、 $\text{SrY}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{ThO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{ThO}_2:\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{ThO}_2:\text{Tb}^{3+}$ 、
 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}$ 、
 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+},\text{Cr}^{3+}$ 、
 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Th}^{4+},\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{YAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、
 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ 、
 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{YAlO}_3:\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{YAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 、
 $\text{YAsO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YF}_3:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{YF}_3:\text{Mn}^{2+}$ 、
 $\text{YF}_3:\text{Mn}^{2+},\text{Th}^{4+}$ 、 $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ 、 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 、 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Tb}$ 、
 $(\text{Y},\text{Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_{1.34}\text{Gd}_{0.60}\text{O}_3(\text{Eu},\text{Pr})$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{YOBBr}:\text{Eu}^{3+}$ 、
 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}(\text{YOE})$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{YOCl}:\text{Ce}^{3+}$ 、
 $\text{YOCl}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YOF}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YOF}:\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、
 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 、

$\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YPO}_4:\text{Mn}^{2+},\text{Th}^{4+}$ 、 $\text{YPO}_4:\text{V}^{5+}$ 、 $\text{Y(P,V)O}_4:\text{Eu}$ 、
 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 、 YTao_4 、 $\text{YTao}_4:\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、
 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{ZnB}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{ZnBa}_2\text{S}_3:\text{Mn}^{2+}$ 、 $(\text{Zn,Be})_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、
 $\text{Zn}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{S}:\text{Ag}$ 、 $\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}:\text{Ag}$ 、 $(\text{Zn,Cd})\text{S}:\text{Ag,Cl}$ 、 $(\text{Zn,Cd})\text{S}:\text{Cu}$ 、
 $\text{ZnF}_2:\text{Mn}^{2+}$ 、 ZnGa_2O_4 、 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、
 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、 $(\text{Zn,Mg})\text{F}_2:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{ZnMg}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}$ 、
 $(\text{Zn,Mg})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}^{3+},\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Ga}^{3+}$ 、
 $\text{ZnO}:\text{Ga}$ 、 $\text{ZnO-CdO}:\text{Ga}$ 、 $\text{ZnO}:\text{S}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Se}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Zn}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}^+,\text{Cl}^-$ 、
 $\text{ZnS}:\text{Ag,Cu,Cl}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Ag,Ni}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Au,In}$ 、 ZnS-CdS (25-75) 、 ZnS-CdS
(50-50) 、 ZnS-CdS (75-25) 、 $\text{ZnS-CdS}:\text{Ag,Br,Ni}$ 、 $\text{ZnS-CdS}:\text{Ag}^+,\text{Cl}^-$ 、
 $\text{ZnS-CdS}:\text{Cu,Br}$ 、 $\text{ZnS-CdS}:\text{Cu,I}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Cl}^-$ 、 $\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、
 $\text{ZnS}:\text{Cu}^+,\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Cu}^+,\text{Cl}^-$ 、 $\text{ZnS}:\text{Cu,Sn}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ 、
 $\text{ZnS}:\text{Mn,Cu}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+},\text{Te}^{2+}$ 、 $\text{ZnS}:\text{P}$ 、 $\text{ZnS}:\text{P}^{3-},\text{Cl}^-$ 、 $\text{ZnS}:\text{Pb}^{2+}$ 、
 $\text{ZnS}:\text{Pb}^{2+},\text{Cl}^-$ 、 $\text{ZnS}:\text{Pb,Cu}$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、
 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+},\text{As}^{5+}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn,Sb}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+},\text{P}$ 、
 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Sn,Ag}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Sn}^{2+},\text{Li}^+$ 、 $\text{ZnS}:\text{Te,Mn}$ 、 ZnS-
 $\text{ZnTe}:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{ZnSe}:\text{Cu}^+,\text{Cl}$ 或 ZnWO_4 。

包含於該包含矽氮烷-矽氧烷無規共聚物之組合物中之溶劑並非特別受限，前提係該組合物之組份在該溶劑中具有一定溶解度。較佳地，該溶劑可為非極性或極性非質子，較佳地有機溶劑。

適宜溶劑之較佳實例可選自由醚、環醚、酯、烴、芳香族溶劑及該等中之任一者之任一混合物組成之群。

醚之較佳實例係乙酸1-甲氧基-2-丙酯及二-正丁基醚。

環醚之較佳實例係四氫呋喃(THF)。

酯之較佳實例係乙酸乙酯及乙酸正丁基酯。

烴之較佳實例係正庚烷及環己烷。

芳香族溶劑之較佳實例可選自由甲苯、鄰-二甲苯、間-二甲苯、對-二甲苯及該等中之任一者之任一混合物組成之群。

該基板可為如上文所定義之本申請案組合物可沈積之任一層或材料。適宜基板在材料或形狀方面並非特別受限。例示性基板係LED晶片，亦即本申請案之組合物直接施加至LED晶片上。

包含該矽氮烷-矽氧烷無規共聚物之組合物可藉由任一適宜方法(例如利用工業分配系統)沈積於基板上。

在基板係LED晶片之情形下，組合物較佳地包含至少90 wt%或95 wt%或99 wt%之矽氮烷-矽氧烷無規共聚物及發光材料(其中wt%係相對於該組合物之總重量)或由其組成，且該組合物係直接施加至LED晶片。適宜組合物較佳地具有至少100 mPa · s且至多100,000 mPa · s之黏度，如測試方法中所闡述來測定。在組合物沈積於基板上期間，可視情況藉由改變沈積組合物之溫度(例如介於10°C與60°C之間)來改變組合物之黏度。

將矽氮烷-矽氧烷無規共聚物及發光材料直接施加至LED晶片之另一可能性係藉由噴霧塗覆。典型噴霧塗覆調配物由以下組分組成：2-10 wt%矽氮烷-矽氧烷無規共聚物、10-25 wt%發光材料、63-88 wt%溶劑及0-2 wt%其他添加劑，其中噴霧塗覆調配物之組份之各別重量百分比總計為100 wt%。溶劑為純溶劑或若干種溶劑之混合物，通常為至少一種高沸點及一種低沸點溶劑之混合物。

另一選擇為，可藉由任何其他適宜方法(例如絲網印刷或噴墨印刷)施

加矽氮烷-矽氧烷無規共聚物及發光材料。

在已施加至LED之後，較佳地使矽氮烷-矽氧烷無規共聚物經受加熱步驟，其中將材料加熱至100°C至250°C、較佳地150°C至220°C之溫度並保持2h至48 h、較佳地4 h至48 h之時段。

另一選擇為，在已施加至LED之後，可使矽氮烷-矽氧烷無規共聚物在人工氣候室中經受水解步驟。在人工氣候室中之較佳水解條件為在70-90°C及70-90%之相對濕度下4-24 h。

本發明製程可應用至眾多電子裝置。較佳地，該電子裝置可選自由以下組成之群：場效電晶體(FET)、薄膜電晶體(TFT)、積體電路(IC)、邏輯電路、電容器、RFID標籤(無線射頻識別標籤)、發光二極體(OLED)、光伏打電池(PV)、光檢測器、雷射二極體、光電導體、電子照像裝置、有機記憶體裝置、感測器裝置、電荷注入層、肖特基二極體(Schottky diode)、平面化層、抗靜電膜、導電基板及導電圖案。最佳地，該電子裝置係發光二極體。

該發光二極體可(例如)用於液晶顯示器、交通燈、室外顯示器、告示牌之背光，僅舉一些非限制性實例。

本發明之典型LED包裝包含LED晶片及/或引線框及/或金線及/或焊料(倒裝晶片)及/或填充材料、轉換器、包含本發明矽氮烷-矽氧烷無規共聚物之囊封材料及一級次級光學器件。囊封材料具有對抗外部環境影響之表面保護材料之功能且保證長期可靠性，具體而言老化穩定性。例如，根據本發明，發光二極體之構造與US 6,274,924及6,204,523中所闡述者類似。

測試方法

聚合物之分子量係藉由GPC針對聚苯乙烯標準品來測定。使用四氫呋喃及1.45 wt% (相對於溶析劑之總重量)六甲基二矽氮烷之混合物作為溶析劑。管柱為Shodex KS-804及2 × KS-802及KS-801。檢測器為Agilent 1260折射率檢測器。

黏度係使用具有布氏(Brookfield)圓錐型心軸RC3-50-1之布氏流變儀R/S在3 rpm之旋轉速度及25°C之溫度下來測定。

實例

以下實例意欲以例示性且非限制性方式闡釋本發明之優點。

起始材料係自商業來源獲得，例如二氯矽烷來自Gelest Inc. USA，二氯甲基矽烷及二氯-二甲基矽烷來自Sigma-Aldrich，且 α,ω -二氯-二甲基聚矽氧來自ABCR。

另一選擇為， α,ω -二氯-二甲基聚矽氧可藉由使水與過量的二氯二甲基矽烷在惰性溶劑(例如例如四氫呋喃或1,4-二噁烷)中反應來製備。使用過量的二氯二甲基矽烷將導致水解不完全及因此導致Si-Cl基團剩餘。溶劑及未反應之二氯二甲基矽烷可藉由在減壓下蒸餾去除，以得到無色油狀物，該無色油狀物可不經進一步純化即使用或可藉由管柱層析或其他方法進一步純化。

實例1

在0°C及介於3巴與5巴之間之壓力下用1500 g液體氮裝填4 l壓力容器。經3 h之時段緩慢添加359 g二氯矽烷及442 g 1,3-二氯-四甲基二矽氧烷之混合物。在將所得反應混合物攪拌另外3 h之後，停止攪拌器並分離下部相並蒸發以去除溶解之氮。過濾後，剩下409 g無色的黏性油狀物。

實例2

在0℃及介於3巴與5巴之間之壓力下用1500 g液體氨裝填4 l壓力容器。經3 h之時段緩慢添加168 g二氯矽烷、231 g二氯-甲基矽烷及419 g 1,3-二氯-四甲基二矽氧烷之混合物。在將所得反應混合物攪拌另外3 h之後，停止攪拌器並分離下部相並蒸發以去除溶解之氨。過濾後，剩下422 g無色的黏性油狀物。

實例3

在0℃及介於3巴與5巴之間之壓力下用1500 g液體氨裝填4 l壓力容器。經3 h之時段緩慢添加168 g二氯矽烷、237 g二氯甲基矽烷及556 g 1,5-二氯-六甲基二矽氧烷之混合物。在將所得反應混合物攪拌另外3 h之後，停止攪拌器並分離下部相並蒸發以去除溶解之氨。過濾後，剩下545 g無色的黏性油狀物。

實例4

在0℃及介於3巴與5巴之間之壓力下用1500 g液體氨裝填4 l壓力容器。經3 h之時段緩慢添加442 g二氯矽烷及384 g 1,3-二氯四甲基二矽氧烷之混合物。在將所得反應混合物攪拌另外3 h之後，停止攪拌器並分離下部相並蒸發以去除溶解之氨。過濾後，剩下429 g無色的黏性油狀物。

實例5

在0℃及介於3巴與5巴之間之壓力下用1500 g液體氨裝填4 l壓力容器。經3 h之時段緩慢添加244 g二氯矽烷、266 g二氯甲基矽烷及429 g 1,5-二氯六甲基二矽氧烷之混合物。在將所得反應混合物攪拌另外3 h之後，停止攪拌器並分離下部相並蒸發以去除溶解之氨。過濾後，剩下526 g無色的黏性油狀物。

實例6

在0℃及介於3巴與5巴之間之壓力下用1500 g液體氨裝填4 l壓力容器。經3 h之時段緩慢添加503 g二氯矽烷及645 g 1,7-二氯八甲基四矽氧烷之混合物。在將所得反應混合物攪拌另外3 h之後，停止攪拌器並分離下部相並蒸發以去除溶解之氨。過濾後，剩下703 g無色的黏性油狀物。

實例7

用44 g二氯甲基矽烷、56 g 1,3-二氯四甲基二矽氧烷及1500 ml正庚烷之混合物裝填2 l燒瓶。使反應溶液冷卻至0℃，且經2 h之時段在溶液之表面下方將氣態氨鼓泡，直至觀察不到進一步鹽形成為止。在使溫度升高至室溫後，藉由過濾去除沈澱之氯化銨，並在50℃之溫度下在40毫巴或更小之真空下將所得無色且透明的溶液減少至乾燥。剩下51 g無色的黏性較低的油狀物。

實例8

用44 g二氯甲基矽烷、56 g 1,3-二氯四甲基二矽氧烷及1500 ml正庚烷之混合物裝填2 l燒瓶。使反應溶液冷卻至0℃，且經2 h之時段在溶液之表面下方將氣態甲基胺鼓泡，直至觀察不到進一步鹽形成為止。在使溫度升高至室溫後，藉由過濾去除沈澱之甲基氯化銨，並在50℃之溫度下在40毫巴或更小之真空下將所得無色且透明的溶液減少至乾燥。剩下56 g無色的黏性較低的油狀物。

實例9

用41 g二氯甲基矽烷、59 g 1,7-二氯八甲基四矽氧烷及1500 ml正庚烷之混合物裝填2 l燒瓶。使反應溶液冷卻至0℃，且經2 h之時段在溶液之表面下方將氣態氨鼓泡，直至觀察不到進一步鹽形成為止。在使溫度升高至室溫後，藉由過濾去除沈澱之氯化銨，並在50℃之溫度下在40毫巴或

更小之真空下將所得無色且透明的溶液減少至乾燥。剩下39 g無色的黏性較低的油狀物。

實例10 – 氟化物催化之交聯

將100 g實例4之聚合物溶解於100 g 1,4-二噁烷中並使其冷卻至0 °C。添加100 mg四甲基氟化銨，並將所得反應混合物攪拌4h，直至氣體形成停止為止。添加250 g二甲苯并使溫度升高至室溫。過濾渾濁溶液，並將所得澄清溶液在50 °C之溫度下在20毫巴或更小之真空下減少至乾燥。剩下95 g無色的黏性較高的油狀物。實例4之聚合物及交聯聚合物之各別分子量示於表1中。

實例11 – 鹼催化之交聯

將100 g實例4之聚合物溶解於100 g 1,4-二噁烷中，並使其冷卻至0 °C。添加100 mg KH並將反應溶液攪拌4h，直至氣體形成停止為止。添加300 mg氯三甲基矽烷及250 g二甲苯并使溫度升高至室溫。過濾渾濁溶液，並將所得澄清溶液在50 °C之溫度下在20毫巴或更小之真空下減少至乾燥。剩下95 g無色的黏性較高的油狀物。實例4之聚合物及交聯聚合物之各別分子量示於表1中。

表1

聚合物	M _n [g mol ⁻¹]
實例4	3,100
實例10	5,200
實例11	4,750

實例12

為顯示其用於LED裝置之有用性，將在各實例中獲得之聚合物與磷光體光轉換器粒子(購自Merck KGaA)以在1：1至1：3範圍內之重量比摻和，且然後將摻合物作為40 μm至80 μm厚的層塗覆至安裝至LED包裝(購

自Excelitas)上之LED晶片上。為固化聚合物，然後將LED置於150℃之熱板上並保持8小時。

首先以0.5 A之起始電流將製成的LED操作24小時。若藉由顯微鏡無法檢測到LED塗層中之裂縫形成，則使電流以0.1 A之步階之升高，將LED再操作24小時並藉由顯微鏡檢查直至可觀察到裂縫形成之電流為止。由於LED電流與晶片之溫度相關，故此方法可指示如此製造之LED之耐溫性及壽命。表2顯示對於利用實例之聚合物製造之LED而言以及對於利用苯基聚矽氧、Durazane 1033及Durazane 1066作為參考材料製造之LED而言未發生裂縫形成之最高LED電流。苯基聚矽氧之實例係OE-6550，其係購自Dow Corning, USA。Durazane 1033及Durazane 1066係有機聚矽氮烷，其係購自Merck, Darmstadt, Germany。

表2

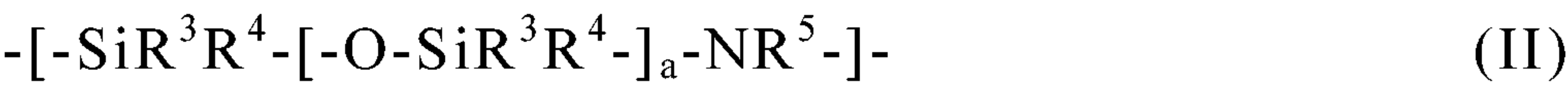
聚合物	沒有裂縫形成之最高電流 [A]
實例 1	1.6
實例 2	1.7
實例 3	1.6
實例 4	1.6
實例 5	1.7
實例 6	1.6
實例 7	1.6
實例 8	1.7
實例 9	1.9
實例 10	1.9
實例 11	1.8
苯基聚矽氧	1.5
Durazane 1033	1.0
Durazane 1066	1.1

本發明結果明確顯示，當與習用材料(例如與苯基聚矽氧或有機聚矽氮烷)相比時，本發明矽氮烷-矽氧烷無規共聚物之特徵在於極佳的耐溫性及/或壽命。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種聚合物，其以無規順序包含第一單體單元M¹及第二單體單元M²，其中該第一單體單元M¹具有式(I)且該第二單體單元M²具有式(II)



其中

R¹、R²、R³、R⁴及R⁵在每次出現時彼此獨立地選自由H及二價碳基組成之群；且

a 係至少1且至多10之整數。

【第2項】

如請求項1之聚合物，其中R¹及R²在每次出現時獨立地係H或具有至少1個且至多20個碳原子之烷基或苯基。

【第3項】

如請求項2之聚合物，其中R¹及R²獨立地係H或甲基。

【第4項】

如請求項1至3中任一項之聚合物，其中R³及R⁴在每次出現時獨立地係H或具有至少1個且至多40個碳原子之烷基或苯基。

【第5項】

如請求項1至3中任一項之聚合物，其中R³及R⁴獨立地係甲基或苯基。

【第6項】

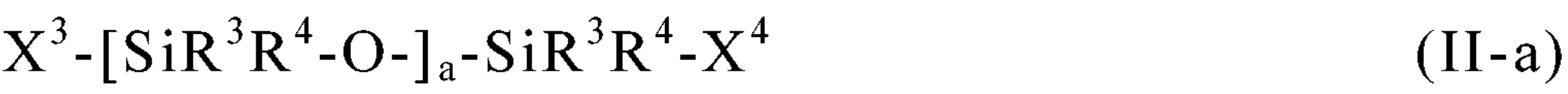
如請求項1至3中任一項之聚合物，其中R⁵在每次出現時獨立地係H或具有至少1個且至多20個碳原子之烷基或苯基。

【第7項】

如請求項1至3中任一項之聚合物，其中R⁵在每次出現時獨立地係H或甲基。

【第8項】

一種方法，其包含藉由使有機矽烷、胺及有機矽氧烷反應來獲得矽氮烷-矽氧烷無規共聚物之步驟，其中該有機矽烷包含兩個鹵素末端基團且該有機矽氧烷具有式(II-a)



且該胺具有式(III)



其中

X³及X⁴ 係相同的且在每次出現時獨立地選自由OH、Cl、Br、I組成之群；

R³、R⁴及R⁵在每次出現時獨立地係H或二價碳基；且

a 係至少1且至多10之整數。

【第9項】

如請求項8之方法，其中該有機矽烷具有式(I-a)



其中

R¹及R² 在每次出現時獨立地係H或二價碳基；且

X¹及X²在每次出現時獨立地選自由Cl、Br、I組成之群。

【第10項】

如請求項8或請求項9之方法，該方法進一步包含提供包含如此獲得的矽氮烷-矽氧烷無規共聚物之組合物，及隨後將該組合物沈積於基板上之步驟。

【第11項】

如請求項10之方法，其中該基板係LED晶片且該矽氮烷-矽氧烷無規共聚物係直接沈積至該LED晶片上。

【第12項】

如請求項10之方法，其中該組合物進一步包含發光材料。

【第13項】

如請求項12之方法，其中該發光材料係磷光體。