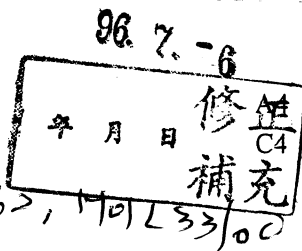


申請日期	96.8.17
案 號	90114173
類 別	C68K3/08, 3/10, H01L1/62, H01L33/00

(以上各欄由本局填註)



發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	聚合物基質電致發光材料及裝置
	英 文	POLYMER MATRIX ELECTROLUMINESCENT MATERIALS AND DEVICES
二、發明人	姓 名	(1)馬修 L. 馬羅柯三世 (2)法雪德 J. 蒙塔麥迪
	國 籍	美 國
	住、居所	(1)美國加州蘭丘庫卡蒙加·艾羅路9892-1號 (2)美國加州聖迪瑪斯·北伯屈耐爾街1881號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商·麥克斯登股份有限公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國加州聖迪瑪斯·東艾羅高速公路140號
	代 表 人 姓 名	馬修·馬羅柯

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

美 國 (地 區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☒ 有 ☐ 無主張優先權
2000,06,12 60/211,108

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

相關申請案之相互關連案

本發明係有關臨時專利申請案第60/211,108號案(2000年6月12日申請，發明名稱“聚合物基質電致發光材料及裝置”，其全部揭示內容在此被明確併入本案以為參考資料)。

發明之技術領域

本發明係有關光致發光及電致發光之組成物，包含一包含芳香族重複單元及發光金屬離子或發光金屬離子錯合物之基質。本發明亦係有關製備此組成物之方法及使用此組成物之電致發光裝置。

發明之技術背景

許多型式之發光裝置存在，包含數種固態裝置。固態裝置係比白熱或螢光燈泡更佳，因為其係更輕；更密實，可被製成更小，且可具更高效率。固態發光裝置之例子係發光二極體(LED)(諸如，砷化鎵或碳化矽LED)，有機發光二極體(OLED)(諸如，Uniax公司及CDT有限公司上市之OLED顯示器)，及摻雜硫化鋅裝置(其已上市數年，例如，GE®之Limelite™之夜燈，及American Tack and Hardware, Co. Inc, (Monsey, NY)之Nitelite®夜燈)。任何此等裝置被製成陣列以呈現數字或文字或圖案。

於各種發光裝置及顯示器中，OLED係最新且最不成熟之技術。OLED典型上係由薄膜結構所組成，其係包含透明電極(一般係於玻璃或塑膠支撐層上之鈦摻雜之氧化錫(ITO)，選擇性以聚苯胺或聚(伸乙基二氧噻吩)(PEDOT)塗覆之ITO)，一或多者之含有機之層(典型上係，例如，三

苯基胺衍生物之電子洞傳導層)，發光層(例如，聚伸苯基伸乙烯衍生物或聚芴衍生物)，電子傳導層(例如，噁二唑衍生物)及第二電極(例如，鈣、鎂、鋁等)。

OLED裝置之優點係重量輕、潛在性之低成本(即使此尚未於商業上證明)、製備薄膜之能力、可撓性結構、寬的觀看角度，及高亮度。OLED之缺點係短的裝置使用期、當以固定電流模式操作時之增加電壓，及寬的光譜寬度。OLED之效率係受有機物質激發態性質而限制。典型上，單一及三重之激發態於OLED操作期間被產生。不幸地，僅自單一態之衰變產生有用之光。自三重態之衰變成單一基態係自旋禁戒，因此緩慢，使非輻射處理需更多時間來發生。因三重態係三倍衰變且單一態未衰變；四分之三之激發電子進入三重態且產生很少之光或未產生光。

OLED之另外缺點係有機分子之激發態之相對較短之使用期。於顯示器應用中，每一像素每秒被掃瞄10至100次，典型上係每秒60次。所欲者係使像素之光以約相同時間規格衰變。若像素衰變太慢，每一其後影像係於尚未消褪先前影像上掃瞄，且影像會變模糊。若像素衰變太快，其具有顯著之閃爍。

需要一種不受OLED之短使用期所限制之固態裝置。OLED之短使用期被懷疑係因操作期間有機層分解或改變而產生。

亦需要具有穩定之I-V特性之電致發光裝置，其係相關之電子學更簡單。

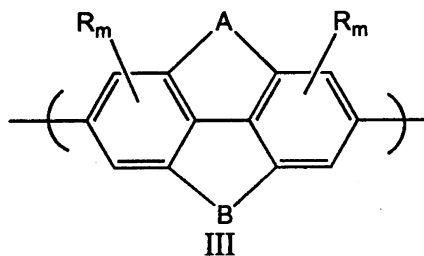
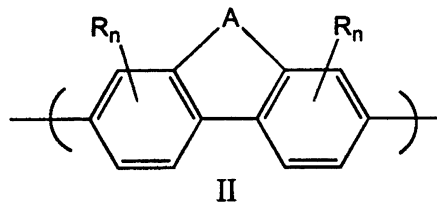
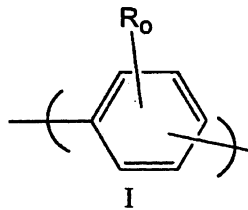
其亦需具純色特性之電致發光裝置，其係更真實地顯示顏色。對於彩色電視機、螢幕等，具激發色之紅、藍及綠裝置係必需。

其亦需具更高效率且不受自非發光之三重態之衰變限制之電致發光裝置。

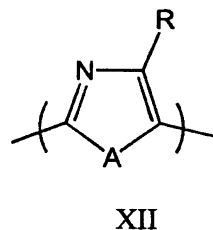
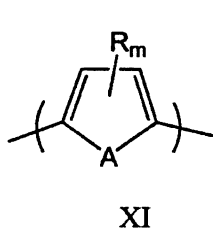
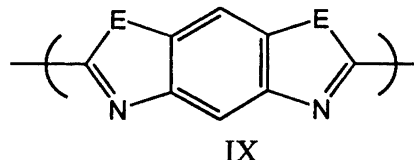
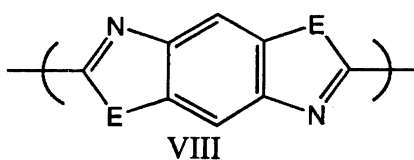
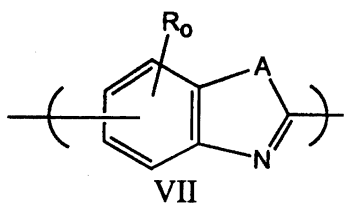
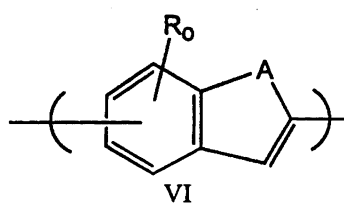
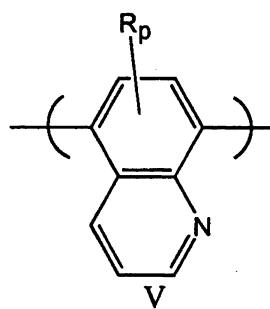
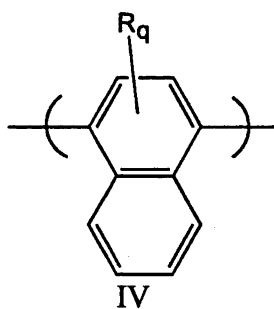
亦需具於掃描顯示器及鈍化顯示器之適當範圍內之磷光衰變次數之電致發光裝置。

發明之概要說明

於一方面，本發明係有關一種聚合物組成物，其包含選自下述之重複單元：



4



其中R係個別選自H、D、F、Cl、Br、I、烷氧基、芳氧基、
烷基、芳基、烷基酮、芳基酮、烷基酯、芳基酯、醯胺、

羧酸、氟烷基、氟芳基、聚伸烷基氧，任何二個R基可被橋接，m係0-2，n係0-3，o係0-4，p係0-5，q係0-6，r係0-7，A及B係個別選自-O-、-S-、-NR₁-，及-CR₁R₂-、-CR₁R₂CR₃R₄-、-N=CR₁-、-CR₁=CR₂-、-N=N-，及-(CO)-，其中R₁-R₄係H、D、F、Cl、Br、I、烷基、芳基、伸烷基氧、聚伸烷基氧、烷氧基、芳氧基、氟烷基及氟芳基，二個R基可被橋接，且E係選自O、NH及S。

於另一方面，本發明係有關一種包含上述組成物之電致發光裝置。於一具體例中，此電致發光裝置包含第一電極、一或多個電荷轉移層、包含上述組成物之電致發光層，及第二電極。

圖示簡要說明

本發明之此等及其它特徵、方面及優點於考慮有關下列詳細描述、所附申請專利範圍及附圖時將更完全瞭解，其中：

第1圖係依據本發明之實施提供之電致發光裝置之一具體例之半示意側視圖；

第2圖係第1圖之電致發光裝置之半示意分解圖；

第3圖顯示依據本發明實施而提供之於二度空間延伸之電致發光裝置之陣列；

第4圖係依據本發明實施而提供之電致發光裝置之另一具體例之半示意側視圖，其包含電轉移層，但無電子洞轉移層；及

第5圖係依據本發明實施而提供之電致發光裝置之半

示意側視圖，其具有分級之電致發光層。

詳細描述

為克服先前發光裝置之缺失，所欲者係具有具比現今 OLED 更高效率及更長使用期之裝置。亦期望具有一能於低電壓(較佳係少於 20 伏特，更佳係少於 15 伏特，更佳係少於 10 伏特，且最佳係少於 5 伏特 DC)操作之裝置。亦期望具有一具良好顏色品質及對顯示器之適當磷光衰變之裝置。

吾等發現 OLED 之許多缺點可藉由使用螢光金屬離子及有機基質之混合物(其被設計使能量收集及沈積於螢光金屬離子內)作為電致發光裝置內之發光層而克服。此基質典型上包含聚合物，但可為寡聚物，或個別之分子。此基質能接受來自電極之電子及/或電子洞，且將其轉移至此裝置之中心，其間其會重新結合而於基質內產生激發之電子態。發出螢光之材料亦易於電致發光，且因此係本發明基質之良好選擇。基質之譜帶間隙(或其它用辭 HOMO-LUMO 差異)將決定激發態之能量，及多少能量能激發發光金屬。以紅色發光之聚合物基質一般不能轉移能量至發藍光之金屬，但二質子或更高等級之方法之不尋常情況除外。因此，期望選擇一種發藍、靛、紫或紫外等光(即，光譜之高能量)之聚合物基材，如此，轉移至發藍、綠或紅光之金屬係可能。

有機聚合物、寡聚物及個別有機分子之螢光光譜典型上非常寬，一般係 50 或 100 nm 寬。銻系金屬之吸收及發光帶係非常窄，典型上係 5 至 20 nm，因此等帶係自 f 軌域(其

係被“包埋”於外填充之d及s軌域內)間之過渡而造成。因其係由外部之d及s軌域阻隔，其較不能藉由外電場作用，且f集成內之過渡未被變寬。窄譜帶提供非常純之顏色，其係顯示器螢光團之所欲特徵。

多年來，鏷系金屬已被作為彩色電視機影像管(一般稱為陰極射線管)內之陰極發光材料。已知某些鏷系金屬具有非常接近CRT內之紅、藍及綠之理想顏色座標之螢光譜帶。藉由使用聚合物基質(具其寬光譜)激發鏷系金屬(具其窄光譜，及良好之顏色作標)，更佳之顏色演繹被達成。鏷系金屬係釔、鏷、銻、
、鉍、鉅、釵、鎢、釐、鈦、鎳、鋁、鈣、鎂、鐿及。

鎢系金屬及其它發光金屬具之激發態使用期係比有機材料之使用期更接近顯示器所需之使用期。

鑷系金屬離子之激發態產生比被激發之有機化合物更多之光(約多4倍)。再者，發光金屬或錯合物可接受來自有機分子之單一及三重態之能量。以此方式，有機單一態內之激發能量(其否則將損失而呈非輻射之過渡態)被轉移至金屬，然後輻射。

金屬離子係比有機物種更不易接受漂白或化學反應(其會破壞螢光團)。螢光團一辭於此係用以表示吸收能量及再次釋出之化學系統，典型上，釋出之能量係比被吸收能量更低能量之光。此化學系統可為能交換能量之原子、離子、分子、金屬錯合物、寡聚物、聚合物，或於最接近之二或更多之原子，離子或分子。螢光團可為光致發光、

螢光、磷光、陰極發光或電致發光，但不限於此。雖然本發明裝置仍係部份有機，金屬離子藉由自有機激態移除能量而施行保護作用。因此，本發明裝置被預期具有比所有有機裝置更長之使用期。

於本發明之實施中，發光或螢光金屬離子或錯合物(較佳係鐳系金屬離子或錯合物)被埋於螢光有機基質內，產生一其間有機基質能被提升至激態之系統，然後，將其能量轉移至金屬離子或錯合物，然後釋出光線。有機基質與金屬間之能量轉移可藉由提供有機基質上之金屬之配位位置而促進。能量轉移亦可藉由提供具可極性化之配位基之金屬而促進。

發光金屬離子可為任何可發光之金屬離子或金屬錯合物，包含過渡金屬離子，諸如，錳、銀、鈦、銱及鉑、鐳系金屬離子，及其錯合物，但不限於此。鐳系金屬離子係較佳，因其窄光譜線寬度之故。

本發明之電致發光(EL)組成物及EL裝置可具有非常窄之發光線，因發光線主要係自鐳系金屬離子。如上所示，鐳系金屬離子具有窄的發光帶，典型上之寬度係5至20 nm(最大值一半時之完全寬度，FWHM)。本發明之電致發光組成物及裝置之FWHM將少於約50 nm，較佳係少於約20 nm，更佳係少於約10 nm，更佳係少於約8 nm，更佳係少於約5 nm，更佳係少於約4 nm，且最佳係少於3 nm。

發光金屬離子可配位或錯合至配位基，或可被錯合或配位至聚合物。一或多者之相對離子亦可存在，且可配位

或不配位至金屬。發光金屬離子可形成群集體或可為金屬群集體之一部份。配位基及相對離子亦可以橋接方式配位二或更多之發光金屬。

發光金屬離子可以無機固體之部份存在。例如，包含發光金屬離子之無機粉末可與發光聚合物混合。此無機粉末較佳係400網目(平均顆粒尺寸少於約38微米)，或更細，更佳係少於約20微米，更佳係少於約5微米，且最佳係少於約3微米。無機粉末可為平均物理尺寸為1至1000微米毫範圍(較佳係少於約500毫微米，且更佳係少於約100毫微米)之微米尺寸之粉末。毫微米尺寸之顆粒具有非常高之表面對體積之比例，且高的金屬離子分率係於顆粒表面或於表面之數埃(數十毫微米)內，使能量被從一聚合物轉移，該聚合物其中可能被包埋有粉末。少於約300 nm之毫微米尺寸之顆粒不會驅散可見光。於本發明之實施中，發光膜可為少於1000 nm，且若顆粒被使用，顆粒需小於膜厚度。無機固體可為半導體。半導體之非限制例子係氮化鎵、氧化錫、氧化鋅、硫化鋅、硫化鎘、硒化鎘、氧化鉛等。包含II及VI族元素之半導體(II-VI半導體)一般可藉由濕化學方法製備，因此係較佳。

僅使螢光聚合物與螢光金屬離子或錯合物混合不能保證能量可自聚合物轉移至金屬。聚合物之激態需於比金屬激態更高之能階，否則，很少或無能量會被轉移。另外，吾等發現能量轉移之可能性可藉由提供結合或配位至發光金屬離子或金屬錯合物之具官能基之聚合物(側基，或主鏈

基，或端基)而增加。配位至金屬之任何官能基可被使用。熟習此項技藝者會瞭解如何決定官能基被配位，例如，藉由IR、可見光或NMR光譜觀察官能基之光譜位移。官能基可為單配位或螯合之多配位，或巨環。可被使用之官能基包含胺、醯胺、醇、 α -二酮、 α -酮醇、 β -二酮、 β -酮醇、 β -酮酸、雙吡啶、雙喹啉、硼酸鹽、羧酸、兒茶酚、二醇、羥基喹啉、菲、酚、磷酸鹽、聚胺、聚醚、吡啶、喹啉、水楊酸酯、硫酸、硫醚、硫醇、噻吩等，但不限於此。官能基可能於配位至發光金屬離子時失去一或多個質子。

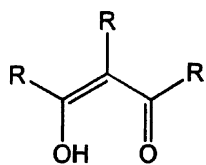
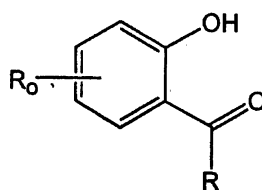
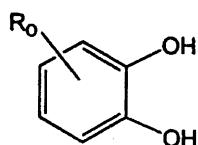
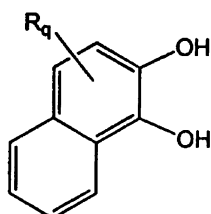
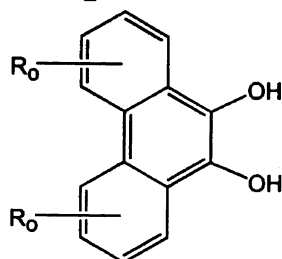
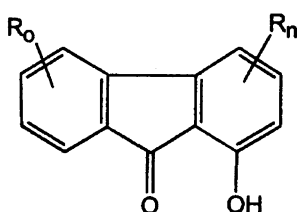
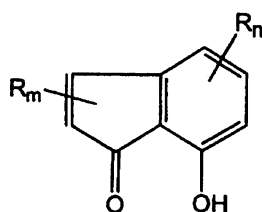
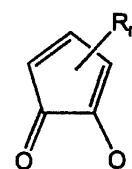
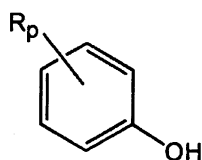
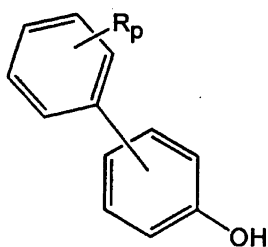
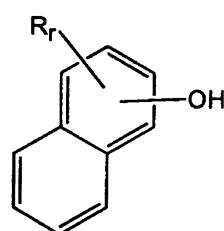
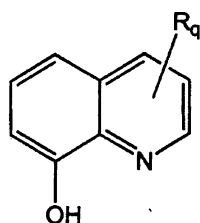
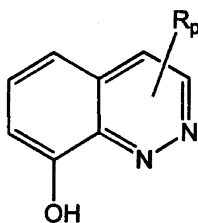
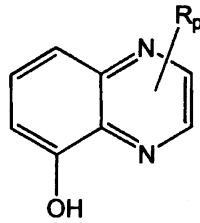
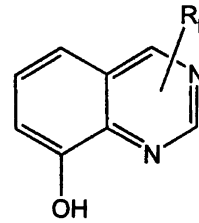
聚合物上之官能基可替代螢光金屬上之所有或一些配位基。即，金屬可具有額外之除聚合物官能基外之配位基，包含配位溶劑，及配位相對離子。

吾等亦發現發光金屬離子錯合物可被選擇以促進能量自聚合物轉移至金屬。即使金屬不被藉由共價或配位鍵直接結合至聚合物，能量轉移可藉由選擇與聚合物交互作用之配位基而促進，例如，藉由凡德瓦、氫鍵、偶極子-偶極子、偶極子誘發之偶極子，或其它非共價交互作用。能量轉移可藉由使用承載配位基之可極性化之基而促進，例如，芳族基，且特別是多環或融合環之芳基，諸如，雙苯基、三苯基、四苯基、萘基、蒽基、菲基、吡啶基、喹啉基、菲繞啉基、苯并噁唑基等。可極性化之配位基之非限制例子包含苯甲醯丙酮、二苯甲醯甲烷、安息香、菲酚烯、苯基菲酚烯、雙吡啶、苯基雙吡啶、二苯基雙吡啶、

Ar(CO)(CHOH)Ar'、Ar(CO)CH₂(CO)Ar'、水楊酸、水楊醛、苯基水楊酸、苯基水楊醛、腺嘌呤、嘌呤、2-氨基二苯甲酮、2-氨基-4-氯二苯甲酮、2-(2-羥基苯基)苯并噻唑、2-(2-羥基苯基)喹啉、1-萘酚-2-羧醛、1,2-二羥基苯、1,2-二羥基萘、2,3-二羥基萘、1,8-二羥基萘、1-羥基二苯甲酮、1-羥基芴酮、7-羥基茛-1-酮、7-羥基-3-苯基茛-1-酮、薩倫(salen)、8-羥基喹啉、8-羥基喹唑啉、8-羥基喹噁啉、4-羥基苯并噁唑、7-羥基苯并噁唑、4-羥基-2-苯基苯并噁唑、7-羥基-2-苯基苯并噁唑、次黃嘌呤等。芳基Ar及Ar'係個別選自苯基、2-雙苯基、3-雙苯基、4-雙苯基、1-萘基、2-萘基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、三苯基(任何異構物)、四苯基(任何異構物)、蔥基、菲基、吡啶基、喹啉基、菲繞啉基、苯并噁唑基及喹唑啉基，選擇性地以D(氘)、F、Cl、Br、I、烷基、烷氧基、聚伸烷基氧及氟烷基取代。較佳地，配位基具有至少一芳族環，更佳地，配位基係具有至少二芳族環，更佳地，配位基係具有至少三芳族環。較佳地，配位基係具有位於二芳基間之直接鍵結，如此，其形成雙芳基，或會於熔合環系統中具有二環。雙芳基及熔合環具有比單一環系統更高之可極性化，因此，能更佳地偶合至聚合物激發態。對於配位基亦較佳者係具有三芳基或熔合之三環基。

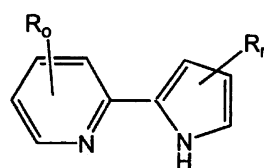
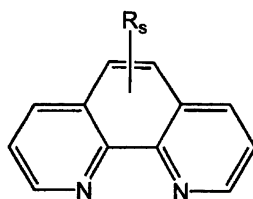
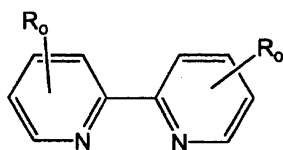
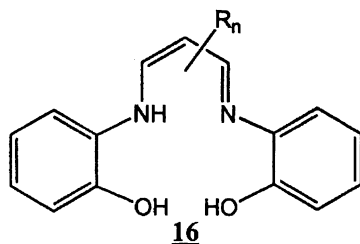
可極性化之配位基之一般結構化學式之非限制例子係如下所示：

12

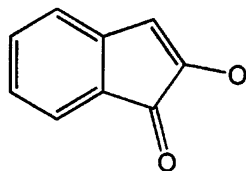
123456789101112131415

£

13



其中R係個別選自H、D、F、Cl、Br、I、烷氧基、芳氧基、烷基、芳基、烷基酮、芳基酮、烷基酯、芳基酯、醯胺、羧酸、氟烷基、氟芳基、聚伸烷基氧(例如，甲氧基乙氧基乙氧基、乙氧基乙氧基，及 $-(OCH_2CH_2)_xOH$ ， $x=1-100$)，二個R基可被橋接，m係0-2，n係0-3，o係0-4，p係0-5，q係0-6，r係0-7，且s係0-8。R基可於多環結構之任意環上。例如，於結構12，其可為於雜環上、酚醛環上或於二者上之R基。橋接之R基之例子係如下述之結構20。結構20係自結構8衍生，其中二R基一起係 $-CH=CH-CH=CH-$ 。



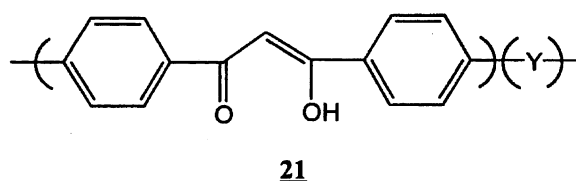
可極性化之配位基之另外例子包含 $R-C_6H_4-CO_2H$ 、 $R-C_6H_4-SO_3H$ 、 $R-C_6H_4-PO_3H_2$ 、被取代之煙酸

$R-C_5H_3N-CO_2H$ 、被取代之水楊酸等。

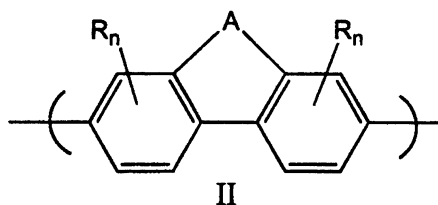
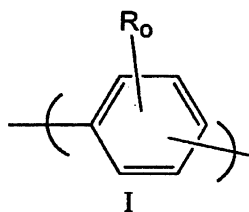
對熟習此項技藝者明顯的是若被共價附接至聚合物鏈，可極性化之配位基可被作為官能基。例如，結構內之任何R基可表示聚合物鏈。可極性化之配位基亦可形成聚合物鏈之主幹之一部份，例如，經R基附接(於其間R具有可以聚合物鏈取代之氫之情況，例如，芳基、烷基，但非，例如，F、Br)。

作為聚合物鏈之主幹之部份之可極性化之配位基之通式係： $-(R-\text{可極性化配位基}-R)-(Y)-$ ，其中Y係廣義之重複單元。

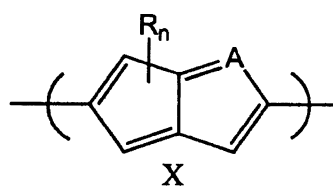
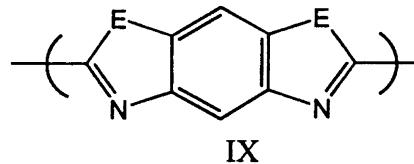
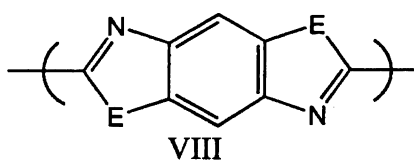
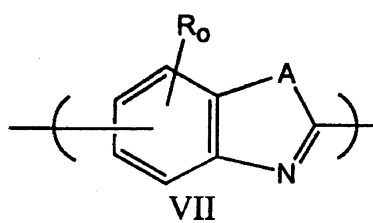
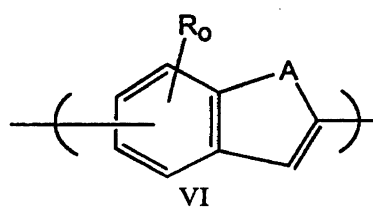
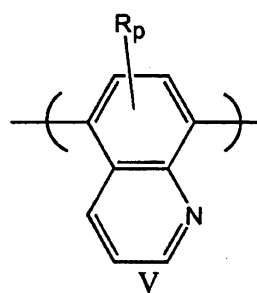
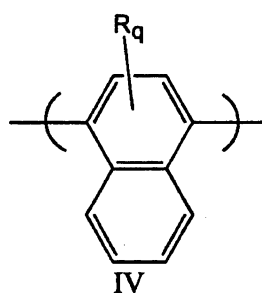
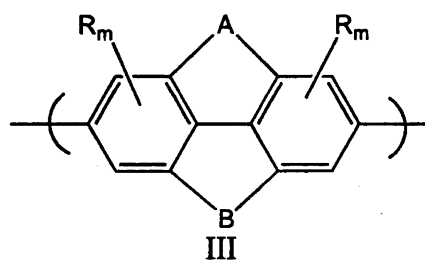
前述之特殊例子係：

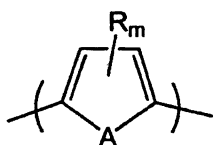


於結構**21**中，Y係廣義之重複單元，且可為，例如，下述I-XII之重複單元之任一者。

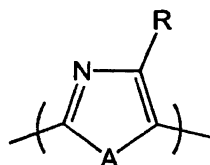


15





XI

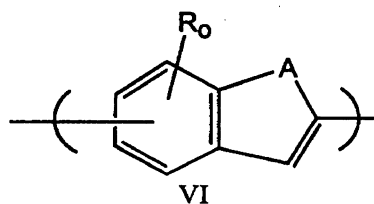
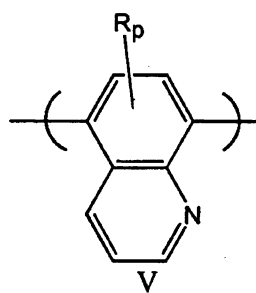
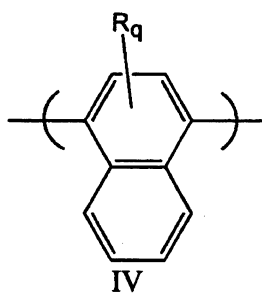
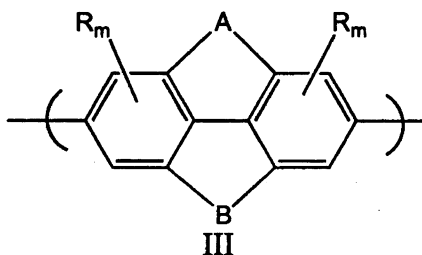
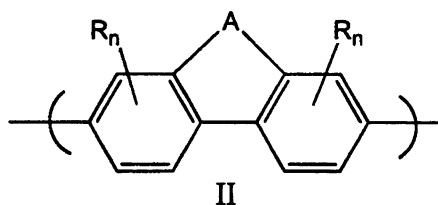
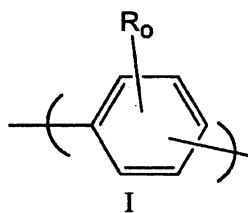


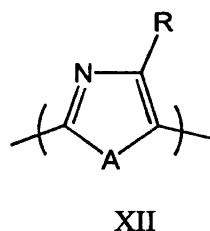
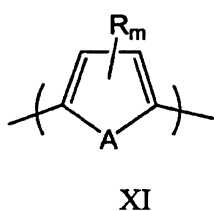
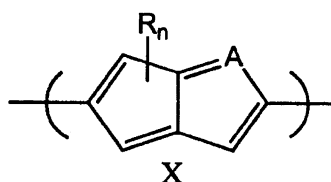
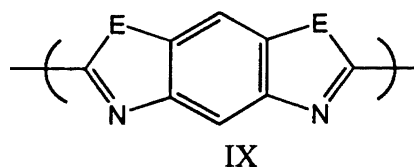
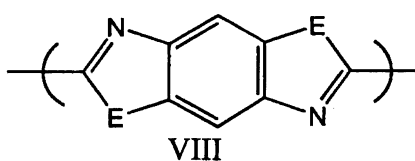
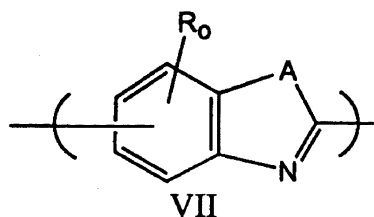
XII

其中R係個別選自H、D、F、Cl、Br、I、烷氧基、芳氧基、烷基、芳基、烷基酮、芳基酮、烷基酯、芳基酯、醯胺、羧酸、氟烷基、氟芳基、聚伸烷基氧，任何二個R基可被橋接，m係0-2，n係0-3，o係0-4，p係0-5，q係0-6，r係0-7，A及B係個別選自-O-、-S-、-NR₁-，-PR₁-及-CR₁R₂-、-CR₁R₂CR₃R₄-、-N=CR₁-、-CR₁=CR₂-、-N=N-，及-(CO)-，其中R₁-R₄係H、D、F、Cl、Br、I、烷基、芳基、伸烷基氧、聚伸烷基氧、烷氧基、芳氧基、氟烷基及氟芳基，二個R基可被橋接，且E係選自O、NH及S。

本發明之聚合物典型上係芳族聚合物，其具有導致藍光至紫外光區域之螢光之相對較短之共軛長度。較佳地，共軛長度係2至50個共軛環，更佳係3至10個共軛環，更佳係3至6個共軛環。一些或所有之此等環可為熔融環系統之一部份。共軛長度及因此之吸收及發光波長可以非芳族間隔之基團控制。間隔之基團或重複單元之非限制例子係-O-、-S-、-NR-，及-CR₁R₂-、-(CH₂)_n-、-(CF₂)_n-、酯、醯胺等。聚合物可為均聚物或共聚物。聚合物可為線性、分支、超分支、樹枝狀、交聯、無規、嵌段、接枝或任何結構型式。所欲者係使用樹枝狀或超分支之聚合物使能量導引入保持聚合物分子之芯部或接近芯部之發光金屬內。以

此方式，發光金屬係自然地彼此隔離，避免集中作用，且係更均勻分佈於聚合物基質內，而容許更高之金屬濃度及更大之亮度。聚合物之例子係具有選自下述之重複單元者：





其中R係個別選自H、D、F、Cl、Br、I、烷氧基、芳氧基、烷基、芳基、烷基酮、芳基酮、烷基酯、芳基酯、醯胺、羧酸、氟烷基、氟芳基、聚伸烷基氧，任何二個R基可被橋接，m係0-2，n係0-3，o係0-4，p係0-5，q係0-6，A及B係個別選自-O-、-S-、-NR₁-，及-CR₁R₂-、-CR₁R₂CR₃R₄-、-N=CR₁-、-CR₁=CR₂-、-N=N-，及-(CO)-，其中R₁-R₄係H、D、F、烷基、芳基、伸烷基氧、聚伸烷基氧、烷氧基、芳氧基、氟烷基及氟芳基，二個R基可被橋接，且m係0-2，n係0-3，o係0-4，p係0-5，q係0-6，且r係0-7，且E係選自O、NH及S，且一或多個螢光金屬離子。

有機基質或芳族基質或芳族烴基質之分子量(MW)係重大影響此裝置之性質及此裝置製備之簡易性。聚合物被作為基質部份係因聚合物可藉由旋轉塗覆(相對較低成本之方法)鑄製成薄膜。其它方法(諸如，篩網印刷及噴墨印刷)亦需具控制黏度之溶液，以運送欲被印刷之材料。藉由調整其MW及濃度控制黏度時，聚合物係非常有效。共軛聚合物之MW亦對形成之膜之導電性具影響。MW需高，較佳係大於約30,000道爾頓，更佳係大於約50,000道爾頓，更佳係大於約100,000道爾頓，且更佳係大於約150,000道爾頓，且最佳係大於約200,000道爾頓，其係藉由使用業界已知技術且以聚苯乙烯標準物為參考之凝膠滲透色譜術(GPC)決定。高MW有助於旋轉塗覆及印刷操作。高MW亦避免材料於使用時結晶，其係不利於裝置性能。

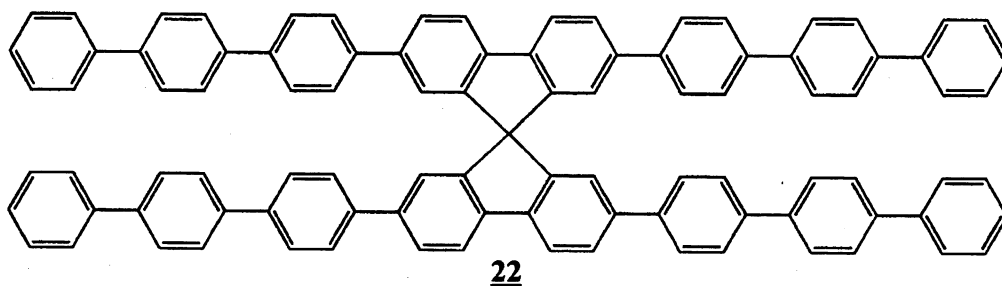
溶液黏度亦可作為MW之相對測量。黏度可藉由，例如，使用Ubbelohde黏度計測量發現數濃度之比黏度且外插特性黏度而測量。本發明之剛性及半剛性聚合物之特性黏度較佳係大於0.8 dL/g，更佳係大於1 dL/g，更佳係大於約1.5 dL/g，且最佳係大於約2 dL/g。大於3 dL/g之特性黏度於某些情況中係所欲的。未完全共軛且具有非芳族間隔基團之聚合物之黏度可能較低，較佳係大於0.3 dL/g，更佳係大於0.5 dL/g，且最佳係大於0.6 dL/g。固有黏度有時被作為比特性黏度更簡單之測量而使用。為了本發明之目的，對於剛性或高度共軛之聚合物，大於1之固有黏度係較佳，更佳係大於1.5，更佳係大於2 dL/g。較佳之固有黏度對於

非剛性、非完全共軛之聚合物係較佳，例如，0.3 dL/g，更佳係大於0.5 dL/g，且最佳係大於0.6 dL/g。

聚合物基質可為熱塑性或熱固性。所欲者係使用交聯或熱固性型式之聚合物以改良EL層之安定性。於此情況中，金屬離子或錯合物與聚合物先質混合，較佳係形成均質混合物，然後，使用許多業界已知之方式固化，包含熱、UV、電子束、微波、光及化學而固化，但不限於此。例如，高芳族雙環氧化物與(選擇性高芳族)硬化劑及承載芳族基之鑰系金屬錯合物摻合。金屬錯合物上之配位基被選擇以使金屬錯合物於固化環氧化物期間及之後保持均勻分佈，且不會產生相分離。配位基亦含有熱固性基，例如，承載環氧基之配位基，其於固化時會變成聚合物基質之一部份。配位基亦被選擇，如此使自環氧鏈之區段之激發態轉移至金屬錯合物或離子之能量係足夠。環氧化物/硬化劑/鑰系金屬之混合物依所需被塗覆，例如，以薄膜，並固化。可能期望於環氧化物/硬化劑/鑰系金屬之混合物內包含溶劑以幫助膜之形成，溶劑係於固化之前、期間或之後被移除。相似地，其它熱固化系統可被使用，包含氰酸酯、酯、乙炔基、馬來醯亞胺、酞醯亞胺、烯烴/硫化劑、酚醛、苯基乙炔基、矽酮、苯乙烯、氨基甲酸酯等，但不限於此。

基質可為寡聚物，即，相對較短之重複單元鏈。寡聚物所欲者可超過聚合物，以達成較低熔融黏度或輕易合成。寡聚物具有優於小分子之優點，因為寡聚物係更易被處理以產生非結晶性之膜。

基質亦可由小分子所組成。較佳者係使用可被加工處理成非結晶性或玻璃質之薄膜之分子或分子混合物。例如，業界已知螺旋型分子(諸如，22)(J. Salbeck, J. Bauer, 及 F. Weissortel, Polymer Preprints, 38, (1) 1997)會形成玻璃質薄膜，其係具高度螢光性。Salbeck等人之文獻在此併入本案以為參考資料。



Salbeck等人所報告之分子之主要特徵係中斷結晶性及提供共軛之長臂。具有苯基、雙苯基、三苯基或四苯基(較佳係三苯基或四苯基)之發光金屬錯合物會形成具長臂螺旋分子之均質非結晶性之混合薄膜。長臂螺旋分子及芳族配位基上之芳族基促進自螺旋分子至金屬之能量轉移。螺旋分子(諸如，22)可與螢光金屬錯合物(較佳係銲係金屬錯合物)結合，以形成玻璃質薄膜，其主要係發出螢光金屬顏色之螢光。

本發明之有機基質可為芳族基質，較佳係芳族烴基質，其僅含有碳及氫，且較佳係僅含芳族環。芳族環可為苯基或伸苯基，或熔合之環結構，諸如，萘、蒽、菲等。芳族烴基質可由個別分子(即，具僅單一分子量之分子)組成或可為寡聚物或聚合物之伸苯基(即，一分子量範圍)。

芳族烴基質可為螺旋結構(如，結構22)或含芴之結構(諸如，9,9-二苯基芴)。芳族烴基質可為個別分子、寡聚物及/或聚合物之混合物。芳族基質可為線性或分支。芳族基質之非限制例子係1,3-二(2-苯并噁唑)苯、2,4-二苯基喹啉、2,3-二苯基喹噁啉、1,4-二(6-碘-4-苯基喹啉二-2-基)苯、6,6'-二(2,4-二苯基喹啉)、4,4'-聯苯-4,4'-聯吡啶、三苯基三嗪、N,N,N',N'-四苯基聯苯胺、聚(4,4'-三苯基胺)、三-1-萘基胺、聚苯胺、聚(N-苯基苯胺)、聚(2,3-二辛基-1,4-噻吩)、聚(2,3-伸乙基二氧-1,4-噻吩)等。個別芳族烴分子之非限制例子係聯三苯、9,9'-二苯基蒽、并五苯、四苯基乙烯、三苯基乙烯、三苯基甲烷、聯三伸苯、四苯基苯等。寡聚或聚合之芳族烴基質之非限制例子係聚(苯基伸苯基)、聚(苯基-1,4-伸苯基-共-苯基-1,3-伸苯基)、超分支之聚伸苯基、聚(9,9'-二辛基芴)等。

有機基質可被選擇為運送電子或電子之材料。此等材料具有高電子流動性，較佳係大於 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，更佳係大於 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，且最佳係大於 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。

無論是聚合物、寡聚物或小分子，基質之功能係攜帶電荷(電子洞及/或電子)及激發態能量(激子)。芳族可極性化之分子具有此等性質，其係至依其共軛長度及經空間轉移能量之能力(例如，Forster偶合)而定之程度；參見，例如，“電致發光材料”Blasse and Grabmaier,第五章，1994，Springer-Verlag，其在此併入本案以為參考資料。

基質轉移能量之金屬之效率或配位基自基質轉移能量

至金屬之效率可藉由光譜之測量而決定。基質之紫外線-可見光光譜被測量，且354 nm(或其它特殊波長，354被使用係因為其易自水銀燈獲得且係接近紫外線)處測量之消光被計算且標記為 $E_{\text{基質}}$ 。 $E_{\text{基質}}$ 具有公升/莫耳-公分之單位。基質加上金屬錯合物之一系列之光致發光光譜於0.1重量%金屬之金屬錯合物濃度時被取得，且於可見光區域內之波長最大值處之量子產率對每一者計算且標記為 $\Phi_{\text{錯合物}}$ 。 $\Phi_{\text{錯合物}}$ 係無單位。 $\Phi_{\text{錯合物}}/E_{\text{基質}}$ 之比例係優點值F。優點值F具有莫耳-公分/公升之單位。具較高F之系統係比具較低F者更佳。此測試於特殊情況中可被改良，例如，可能欲使用較低濃度之金屬錯合物以避免濃度抑制，或較高濃度以改良敏感性。可能期望於有限波長範圍使光致發光強度呈一體，以替代使用最大強度之波長(註：單位會因而改變)。此測試係測量自基質之激態至金屬之能量轉移(其係經配位基或其它)及自激發金屬之發光之混合效率。

本發明之發光基質可用於電致發光(EL)裝置。於EL裝置中，EL材料係被夾於二電極之間，且施用一電壓。典型上，其中一電極係透明電極。透明電極之例子包含銦錫氧化物(ITO)、銻錫氧化物、摻雜之金屬氧化物(諸如，摻雜之氧化鋅及摻雜之氧化鈦)、聚苯胺、PEDOT、非常薄之金屬膜(諸如，50 nm之金膜)，及上述之混合物，但不限於此。

EL裝置可含有另外層，包含電子洞運送層(HTL)、電子運送層(ETL)、導電聚合物層(CPL)、金屬層及使此裝置密封而隔離大氣之層，但不限於此。

此裝置可具有混合層，例如，包含電子洞運送材料及發光材料之層，或包含電子洞運送材料、發光材料及電子運送材料之層。熟習此項技藝者會知道如何選擇HTL及ETL材料。

此裝置具有分級或梯度層。即，電子洞運送材料、發光材料或電子運送材料之濃度會自電極以連續方式隨距離而改變。分級層可藉由使一層擴散於下層內或於其被沈積時藉由改變該層之組成而製得。

參考第1圖，其顯示依據本發明之實施而提供之電致發光裝置10之一具體例。電致發光裝置10包含透明導體12，其係作為第一電極。電子洞運送層14及電子運送層16個別供應電子洞及電子至電致發光層18。第二電極20完成此電路。於此具體例中之電致發光裝置10被置於基材22(其於某些具體例中可為玻璃)上。若有的話，其它基材(諸如，塑料)可被使用。基材可為透明、半透明，或不透明。若基材係不透明，頂部之電極較佳係透明。現參考第2圖，其顯示第1圖之電致發光裝置10之分解圖，其中相似組件係以第1圖之參考編號標示。

參考第3圖，其顯示依據本發明之實施而提供之電致發光裝置30元件之陣列。每一電致發光裝置包含二電極32及34，及夾於其間之電致發光層。選擇性地，電子洞運送層及/或電子運送層可被設於電致發光層之每一側上。趨動電路40供應電流至頂部電極32。運送電流之線42被連接至底部電極34，且定址線44被用以控制經趨動電路40及趨動線

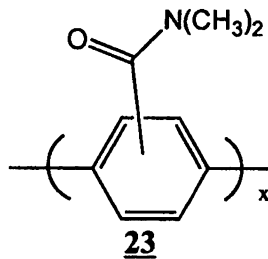
46供應之電流。每一元件於層36內具有不同之電致發光材料，藉以發出不同顏色之光。第3圖所示陣列僅係例示說明之用，且依據本發明提供之陣列之幾何形狀不限於圖示之配置。

現參考第4圖，其顯示依據本發明之實施而提供之電致發光裝置50，其包含底部電極52、頂部電極54、電子運送層56，及置於基材60上之電致發光層58。於此具體例中，不具電子洞運送層，且電極54經電子運送層56供應電流。

現參考第5圖，其顯示依據本發明之實施而提供之電致發光裝置70之另一具體例。電致發光裝置70併入夾於電極74及76間之分級電致發光層72。電致發光裝置70被支撐於基材層78上。於此具體例中，分級層包含有機基質及發光金屬離子或發光金屬錯合物，及選擇性之電子洞運送層及/或電子運送層。發光金屬離子或發光金屬錯合物之濃度係依位置而定，例如，接近電極74及76之濃度可為低或接近0，而層72中心處最高。此配置能避免發光受電極而抑制。相似地，具梯度之電子洞運送材料(例如，自接近電極74之0呈線性地至接近電極76之最高值而改變)將助於電子洞自電極76運送，但不能使電子洞到達電極74。相似地，具梯度之電子運送材料(自接近電極76處之0至接近電極74之最高值)能助於電子運送。

於缺乏電子運送層及/或電子洞運送層中，包含電致發光層之有機基質需個別攜帶電子及/或電子洞。

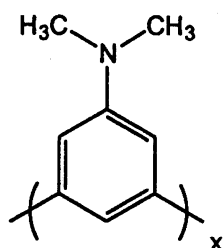
範例 1.



聚合物 **23** 聚-對-(N,N-二甲基醯胺基伸苯基)(10毫克)藉由使乾燥之氯化鎳(60毫克, 0.46毫莫耳)、三苯基膦(0.917克, 3.5毫莫耳)、2,2'-雙吡啶(64.7毫克, 0.41毫莫耳)、碘化鈉(0.39克, 1.44毫莫耳)及鋅粉(0.92克, 14.1毫莫耳)置於100毫升之圓底燒瓶內而製備(如美國專利第5,227,457號案所描述者, 在此併入本案以為參考資料)。燒瓶及其內容物於動態真空下加熱至50°C持續90分鐘, 以移動微量之水。抽真空被中斷, 且氫進入燒瓶內。乾燥之二甲基甲醯胺(DMF)(8毫升)被添加, 且溫度上升至80°C。5分鐘內, 混合物變為深紅色。於氮下攪拌20分鐘後, 2,5-二氯-N,N-二甲基苯甲醯胺(2.016克, 9.1毫莫耳)之於DMF(5毫升)內之溶液被添加。2小時後, 混合物被冷卻至室溫, 然後, 被倒入200毫升之15%水性HCl, 且以苯萃取。產物(苯中之懸浮液)以5%之HCl清洗。二氯甲烷被添加至濃稠之白色苯懸浮液, 產生些微混濁之溶液, 其被與殘餘之水分離, 於旋轉式蒸發器乾燥, 產生0.5克之聚-對-(N,N-二甲基醯胺基伸苯基), 白色粉末。聚合物 **23** 被溶於1.5克之N-甲基吡咯烷酮(NMP)。個別地, 15毫克之EuCl₃·6H₂O被溶於1.7克之NMP。溶液於約120°C時混合及攪拌2分鐘。一部份此

溶液於120-130°C之空氣中於熱板上鑄製成顯微鏡玻片。基本上乾燥之膜於數分鐘後獲得。於使此膜曝置於長波長之UV輻射(~366 nm)時，紅色發光被觀察到。作為標準參考，15毫克之聚合物 **23** 被溶於1.2克之NMP且以如上所述鑄製。於曝置於長波長UV輻射時，明亮之藍色發光被觀察到。聚合物 **23**/Eu³⁺ 膜之紅色發光於置於空氣中一段延長時間時變小。一滴水被置於膜上。與水接觸之膜區域發出藍色螢光。

範例2.



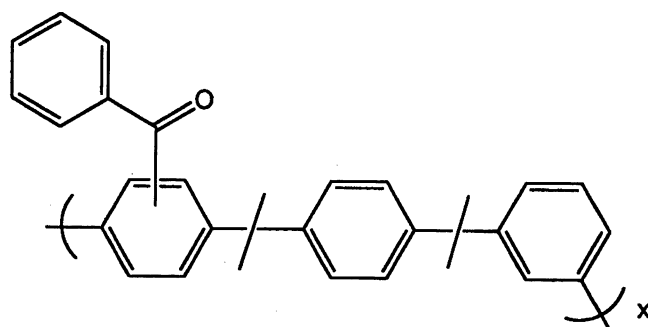
結構 **24**

聚(1,3-(5-二甲基醯胺基)伸苯基)，**24**

在氮氣下，於無水NMP(50毫升)內之N,N-二甲基-3,5-二氯苯胺(1.90克，0.01莫耳)添加鎳(雙三苯基膦)二氯化物(0.109克，0.167毫莫耳)、溴化鈉(0.103克，1毫莫耳)，及三苯基膦(0.262克，1毫莫耳)，及鋅粉(1.96克，0.03莫耳)。於添加鋅時，反應混合物加溫。溫度依所需使用冷卻或加熱浴保持於70°C與85°C之間，持續4小時。然後，反應混合物冷卻至低於50°C且倒入100毫升之異丙醇內。聚結之聚合物被過濾且再次溶於NMP內。溶液被過濾以移除鋅，且第二次聚結於異丙醇內。聚結之聚合物被過濾並乾燥。

聚合物 **24** 聚(1,3-(5-二甲基胺基)伸苯基)(12毫克)被溶於 1.2 克之 NMP。10 毫克之 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 被溶於 1.2 克之 NMP。每一溶液之一半被混合在一起，且如範例 1 般鑄製。聚合物 PP3 溶液之另一半被個別鑄製並乾燥。於曝置於長波長 UV 輻射時，純 PP3 之膜發出藍光，而 PP3/ Eu^{3+} 之膜不發光。

範例 3.



結構 **25**

聚(2,5-二苯甲酮-共-1,4-伸苯基-共-1,3-伸苯基)，**25**

下列化合物於氮氣吹掃下添加至圓底燒瓶：2,5-二氯二苯甲酮(1.51克，6.00毫莫耳)、1,4-二氯苯(0.88克，6.00毫莫耳)、1,3-二氯苯(7.06毫升，48毫莫耳)、NMP(53.9毫升)、NaI(0.84克，5.60毫莫耳)、三苯基膦(3.15克，13.6毫莫耳)、鎳雙三苯基膦二氯化物(0.523克，0.800毫莫耳)，及Zn粉(5.6克，85.6毫莫耳)。反應於設定為 65°C 之油浴內加熱。反應混合物之溫度增加至 81.1°C ，然後，回到 65°C 。反應混合物保持於 65°C 隔夜，其後，混合物被聚結於乙醇及濃縮氫氯酸之混合物內。聚結之聚合物以熱乙醇及熱丙酮清洗並乾燥。重量平均分子量藉由凝膠滲透色譜術(GPC)

決定為32,333。產量係5.265克之聚合物25，表示某些雜質仍存在於聚結之聚合物內。膜係自熱NMP鑄製。膜於長波長之紫外線輻射下發出藍色螢光。

聚伸苯基聚合物25 20(毫克)被溶於1.5克之NMP。個別地，10毫克之 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 被溶於1.2克之NMP。溶液被混合且如範例1般鑄製。於曝置於UV輻射(366 nm)時，聚合物25之典型藍色發光被觀察到，且於強度或位移係無可觀察到之減小，其係因添加鎔鹽之故。

於範例1及2中，且最值得注意係範例1，混合物之發光顏色係自宿主聚合物之藍色改變，最可能係由於自聚合物激態至稀土金屬之能量轉移及其後自金屬離子發光之故。範例1之紅色發光表示僅自激發之 Eu^{3+} 離子之發光及自23之激發態至 Eu^{3+} 離子之能量轉移。

稀土離子及聚合物之錯合化或配位似乎對能量轉移係重要的。聚合物23及24於其結構內含有醯胺及胺部份，而聚合物25純粹係烴。含氮或氧之聚合物之錯合化似乎促進能量轉移。於範例3中，聚合物25不含有與鎔離子強烈交互作用之基，因此，交互作用及能量轉移不會發生。於範例2中，聚合物24具有醯胺側基，其與金屬離子配位。藉由聚合物發光抑制指示能量自聚合物轉移，但是，鎔之發光未被觀察到，其表示其它因素可能造成稀土發光之抑制。

範例4. 聚芴26

9,9-二-正丁基-2,7-二溴芴27係藉由Woo等人之美國專利第5,962,631號案之方法製備，其相關部份在此併入本案

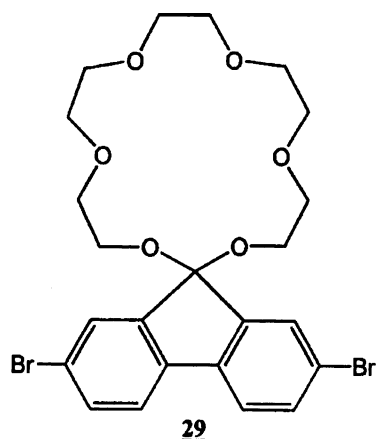
以為參考資料。聚合物27之GPC分子量係50,000至60,000。

在氮氣下，於無水NMP(50毫升)內之27(4.36克，0.01莫耳)添加鎳(雙三苯基膦)二氯化物)(0.109克，0.167毫莫耳)、溴化鈉(0.103克，1毫莫耳)，及三苯基膦(0.262克，1毫莫耳)，及鋅粉(1.96克，0.03莫耳)。於添加鋅時，反應混合物加溫。溫度依所需使用冷卻或加熱浴保持於70℃與85℃之間，持續4小時。然後，反應混合物冷卻至低於50℃且倒入100毫升之異丙醇內。聚結之聚合物被過濾且再次溶於NMP內。溶液被過濾以移除鋅，且第二次聚結於異丙醇內。聚結之聚合物26被過濾並乾燥。

範例5. 聚芴共聚物28

9,9-二-正丁基-2,7-二溴芴27依如上之Woo等人於美國專利第5,962,31號案所述方法製備。

2,7-二溴芴-9-螺旋-2'-(1',3',6',9',12',15'-六氧雜環十七烷)，29



於甲苯(250毫升)內之2,7-二溴-9-芴酮(33.8克，0.1莫耳)添加五(乙二醇)(23.8克，0.1莫耳)及DOWEX[®]

50WX4-100 離子交換樹脂(5克)。混合物於迪恩史塔克(dean-stark)裝置內溫和迴流8小時以利除水，其後，混合物被冷卻至室溫，且離子交換樹脂被過濾掉。溶劑藉由減壓時使用旋轉式蒸發器蒸餾而移除。形成產物可以其而使用之或藉由管柱色譜術純化。

另外，冠狀醚29可依循Oshima等人之Bull.Chem. Soc. Japan, **59**, 3979-3980之方法製備，但係以2,7-二溴-9-芴取代9-芴酮。

在氮氣下，於無水NMP(50毫升)之29(5.58克，0.01莫耳)添加27(4.36克，0.01莫耳)、鎳(雙三苯基膦)二氯化物(0.109克，0.167毫莫耳)及三苯基膦(0.262克，1毫莫耳)及鋅粉(1.96克，0.03莫耳)。於添加鋅時，反應混合物加溫。溫度依所需使用冷卻或加熱浴保持於70°C與85°C之間，持續4小時。然後，反應混合物冷卻至低於50°C且倒入100毫升之異丙醇內。聚結之聚合物28被過濾且再次溶於NMP內。溶液被過濾以移除鋅，且第二次聚結於異丙醇內。聚結之聚合物被過濾並乾燥。

範例6-8. 聚芴型之螢光團

聚芴28(10.0克)及如第1表所示之金屬鹽被溶於100毫升之NMP內。溶液被旋轉塗覆於ITO塗覆之玻璃基材上，至約100nm之厚度。被塗覆之基材於100°C及減壓下乾燥3小時。當於366 nm輻射時，膜依第1表所示者發出螢光。約200 nm厚度之鋁層於約 10^{-6} 托耳時於聚合物/金屬鹽膜上蒸發。以鈦-錫焊料使ITO及鋁層連接。電動勢被施用至以

ITO為正且鋁為負之膜(順式偏電壓)，造成此裝置發出相對應於光致發光之顏色之光。

第1表

範例	金屬鹽	重量	莫耳	發光
範例6	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	4.35克	0.01莫耳	綠
範例7	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	4.34克	0.01莫耳	藍
範例8	Eu(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	4.28克	0.01莫耳	紅

範例9-11. 聚芴及可極性化之螢光金屬錯合物之膜

聚芴 **28**(10.0克)及如第2表所示之金屬鹽(dbm係二苯甲醯甲烷)被溶於100毫升之NMP內。溶液被旋轉塗覆於ITO塗覆之玻璃基材上，至約100nm之厚度。被塗覆之基材於100℃及減壓下乾燥3小時。當於366 nm輻射時，膜依第2表所示者發出螢光。約200 nm厚度之鋁層於約10⁻⁶托耳時於聚合物/金屬鹽膜上蒸發。以鋁覆蓋之區域係使用1cm²之開放區域之罩控制。以銲-錫焊料使ITO及鋁層連接。電動勢被施用至以ITO為正且鋁為負之膜(順式偏電壓)，造成此裝置發出相對應於光致發光之顏色之光。

第2表

範例	金屬鹽	重量	莫耳	發光
範例9	Eu(dbm) ₃	8.25克	0.01莫耳	紅
範例10	Tb(dbm) ₃	8.32克	0.01莫耳	綠
範例11	Ce(dbm) ₃	8.13克	0.01莫耳	藍

範例 12.

鎔 摻 雜 之 氧 化 釔 ， $Y_2O_3 : Eu$ (100 克)(Superior MicroPowders, Albuquerque, NM)被添加至於NMP(1公升)內之聚合物23(100克)之溶液。懸浮液被充分混合，且膜被鑄製於ITO塗覆之玻璃基材上，產生約2微米之厚度之膜。鋁接觸係經覆蓋1公分矩形之膜之罩於膜上蒸發。於順式偏電壓下，此膜發出紅光。

範例 13-16. 毫微米結晶之磷/聚合物基質型式之電致發光系統

毫微米結晶之磷依據 Ihara 等人於 1999 年之資訊顯示協會國際座談會所報告者製備。平均顆粒尺寸係 2 至 3 毫微米。10 克之毫微米結晶磷被添加至於 50 毫升 NMP 內之 5 克之聚合物26(或聚合物23)。形成之懸浮液被旋轉塗覆於 ITO 塗覆之玻璃板上，形成 100 與 500 毫微米間之薄膜。於 366 nm 輻射，此膜發出螢光，如第 3 表所示者。然後，此膜經具 5-mm x 10-mm 之孔洞之罩藉由真空蒸發以鋁塗覆。5 至 10V 之電壓被施用至此裝置上，且 ITO 電極係正，造成如第 3 表所列示之電致發光裝置(EL)。

第3表				
範例	金屬鹽	聚合物	PL	EL
範例 13	ZnS : Eu	<u>26</u>	紅	紅
範例 14	ZnS : Tb	<u>26</u>	綠	綠
範例 15	ZnS : EuF ₃	<u>23</u>	紅	紅
範例 16	ZnS : TbF ₃	<u>26</u>	綠	綠

範例17-20. 聚合物/稀土金屬錯合物

芳族聚合物與鐳系離子間之能量轉移被量化檢測。NMP被作為所有混合物之共溶劑，藉此，膜被鑄製且於約100°C之空氣中乾燥。稀釋且約相等濃度之所有物種之溶液於NMP中製得。所欲溶液混合物藉由混合等量之聚合物及金屬鹽溶液而製得。膜係藉由使此等溶液鑄製於玻片上且於~100°C之空氣中使用熱板乾燥而製得。然後，乾燥膜以長波UV輻射(366 nm)激發，且觀察到發光。第4表顯示起始材料之發光性質。第5表綜述混合物之結果。

第4表

材料	相	發光/顏色	意見
<u>25</u>	固態	藍	混濁膜
<u>23</u>	固態	藍	清晰膜
<u>24</u>	固態	藍	清晰棕色
EuCl ₃	溶液	紅	清晰溶液
TbCl ₃	溶液	綠	清晰溶液

第5表

範例#	混合物	相	發光/顏色	意見
17	<u>25</u> +Eu ³⁺	固態	藍	混濁膜
18	<u>23</u> +Eu ³⁺	固態	紅	清晰膜
19	<u>24</u> +Eu ³⁺	固態	無	清晰棕色
20	<u>23</u> +Tb ³⁺	固態	弱藍	清晰

於範例18、19及20中，膜發光之顏色係與敏化劑或宿主聚合物之藍色不同而改變，最可能係因自聚合物激發態至稀土金屬之能量轉移及其後自金屬離子之晶格發光之故。此於範例18中最明確，其間紅色表示僅自激發 Eu^{3+} 離子發光及自聚合物23之激發態至 Eu^{3+} 離子之能量轉移。於範例19中，聚合物之螢光被抑制，表示能量轉移，但是，Eu之紅色螢光太弱而不能看到。於範例20中，弱藍色螢光表示僅部份至Tb之能量轉移，且Tb之綠色螢光未被觀察到。於此組實驗中，聚合物23之N,N-二甲基醯胺基於至 Eu^{3+} 之轉移能量係最有效。

範例21. 交聯基質

4,4'-聯苯之雙縮水甘油基醚與20莫耳%之1-萘基胺、500莫耳%之茴香醚及2莫耳%之 $\text{Eu}(\text{acac})_3$ 混合。選擇性地，10至50莫耳%之結構I至XII之聚合物被添加。混合物被鑄製成膜，且於減壓下加熱至 80°C ，同時造成茴香醚蒸發及環氧基固化。固化膜發出紅色螢光。

範例22. 光交聯之基質

單體1-乙烯基萘(0.1莫耳)及二乙烯基苯(0.005莫耳)、光起始劑(0.001莫耳)及三(8-羥基喹啉醯基)鈹，被混合及藉由旋轉塗覆於ITO塗覆之玻璃基材上而鑄製成薄膜。此薄膜被加熱至 100°C 持續5分鐘，以移除未反應之單體。膜發光綠色螢光。第二鋁電極藉由噴濺沈積於發光層上。

範例23. 光交聯基質

與範例22相同，但聚苯乙烯(0.05莫耳)係於旋轉塗覆

前被添加至混合物以調整混合物之黏度。

範例24. 小分子之基質-螺旋化合物基質

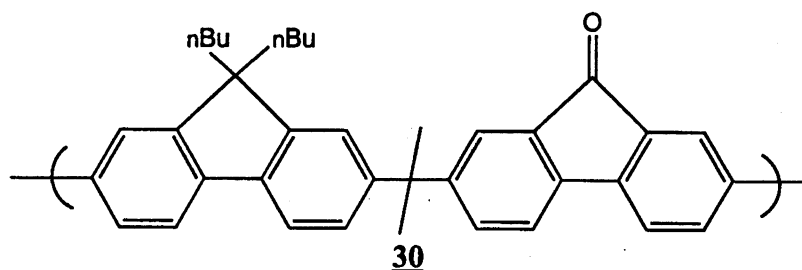
螺旋化合物 **22** (0.1 莫耳) 被溶於甲苯 (50 毫升) 及四氫呋 (50 毫升) 之混合物，且三(苯甲醯萆醯基)鈹 (0.05 莫耳) 及聚苯乙烯 (0.01 莫耳) 被添加。形成之混合物被旋轉塗覆於由玻璃、ITO 及三(4-苯基乙炔基苯基)胺所組成之多層結構之頂部上，於氮氣下之 300°C 時固化 1 小時 (50 nm)。形成之多層結構發出綠色螢光。頂部電極係藉由鋁蒸發而形成。

三(4-苯基乙炔基苯基)胺

三(4-溴苯基)胺 (0.1 莫耳) 及苯基乙炔 (0.3 莫耳) 於 NMP (100 毫升) 中與二乙酸鈮 (0.006 莫耳)、三甲苯基膦 (0.012 莫耳) 及三乙基胺 (0.3 莫耳) 於 80°C 反應 16 小時。三乙基銨溴化物被過濾掉，且產物藉由自己烷再結晶而純化。

範例25.

單體 **27** (9,9-二-正丁基-2,7-二溴芴) (43.6 克，0.1 莫耳) 及 2,7-二溴-9-芴酮 (8.45 克，0.025 莫耳) 使用範例5之條件聚合而產生具下述結構之共聚物 **30**：



薄膜係自於 NMP (10 毫升) 中之 **30** (1 克) 及三氯化鎢水合物 (0.1 克) 之溶液鑄製。此膜發出紅色螢光。

範例26. 含電子洞運送劑之膜

範例1之方法被重複，但除聚合物23外，N,N'-二苯基-N,N'-雙(3-甲基苯基)-(1,1'-雙苯基)-4,4'-二胺(TPD)(5毫克)被添加至第一溶液。當於366 nm輻射時，形成之膜具有紅色螢光。

範例27.

聚(對-苯甲醯嗎啉)31藉由於惰性氛圍下使無水鎳(II)氯化物(50毫克，0.39毫莫耳)、三苯基膦(750毫克，2.86毫莫耳)、碘化鈉(150毫克，1.0毫莫耳)及325網目之活化鋅粉末(1.2克，18毫莫耳)與5毫升之無水N-甲基-1-吡咯烷酮(NMP一起添加於25毫升之燒瓶內而製備。此混合物於50℃攪拌約10分鐘，導致暗紅色顏色。於10毫升無水NMP內之3克(11.5毫莫耳)之2,5-二氯苯甲醯嗎啉之混合物(以HPLC分析為>99%純度)之溶液藉由注射而添加。於攪拌約60分鐘後，形成之高黏度溶液被倒入於乙醇內之100毫升之1莫耳之氫氯酸，以溶解過量鋅金屬及使聚合物沈澱。此懸浮液被過濾，以丙酮磨碎之沈澱物於隔離及乾燥後提供2.2克(100%產率)之聚對苯甲醯嗎啉，淡棕色粉末。固有黏度係約1.8dL/g。聚合物31(10毫克)被溶於1.5克之NMP。個別地，15毫克之 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及6毫克菲繞啉被溶於1.5克之NMP。溶液於120℃混合及攪拌2分鐘。一部份溶液於120-130℃時被鑄製於玻璃板上，且保持熱至乾燥，然後冷卻至室溫。於曝置於366 nm之UV輻射時，紅色發光被觀察。自含有單獨之聚合物31之溶液相似製得之膜發出藍色

螢光。

範例 28.

共聚-{1,4-(苯甲醯伸苯基)}-{1,4-伸苯基} 32 (如美國專利第 5,227,457 號案之範例 XVII 所述，在此併入本案以為參考資料) 藉由於惰性氛圍下使無水之雙(三苯基膦)鎳(II)氯化物(3.75 克；5.7 毫莫耳)、三苯基膦(18 克；68.6 毫莫耳)、氯化鈉(2.0 克，34.2 毫莫耳)、325 網目之活化鋅粉(19.5 克；298 毫莫耳)及 250 毫升之無水 NMP 置於火爐乾燥之 1 公升燒瓶內而製備。活化鋅粉係以於二乙基醚(無水)內之 1 莫耳之氯化氫清洗可購得之 325 網目之鋅粉 2-3 次且於真空中或於惰性氛圍下且於約 100-120°C 乾燥數小時而獲得。形成之粉末需被位移(例如，150 網目似乎令人滿意)，以移除有時會形成之較大團塊，以確保高活性。此物料需被立即使用或或儲存於遠離氧及濕氣之惰性氛圍下。此混合物被攪拌約 15 分鐘，導致暗紅色。然後，2,5-二氯二苯甲酮(45 克；179 毫莫耳)及 1,4-二氯-苯(2.95 克；20 毫莫耳)之混合物被添加至燒瓶。劇烈攪拌之反應混合物之溫度保持於 60-70°C，至混合物稠化為止(約 30 分鐘)。使混合物於隔夜冷卻至室溫後，形成之黏性溶液被倒入 1.2 公升之於乙醇內之 1 莫耳氫氯酸，以使過量鋅金屬溶解及使聚合物沈澱。此懸浮液被過濾，且沈澱物以丙酮清洗並乾燥以提供粗製樹脂。此達成高純度，粗製聚合物被溶於約 1.5 公升之 NMP 且聚結於約 4 公升之丙酮內，以丙酮連續萃取，並乾燥以提供 30 克(89% 之產率)之摻雜其它顏色之白色粉末。特性黏度於 40°C 之

NMP內之0.05莫耳溴化鋰內係4.2 dL/g。

聚合物32(1.3克)使用於苯乙基醇內之溴氫化鈉(聚合物32之每一苯甲醯基係1.1莫耳當量之溴氫化鈉)還原，產生聚合物33。聚合物33以過量之乙酸酐處理，酯化自溴氫化鈉還原反應產生之醇基，產生聚合物34。

聚合物34層(約300 nm厚)被旋轉鑄製於以銦錫氧化物透明導電層塗覆之玻璃基材上，其係已以約500 nm厚之Baytron P® (Bayer)塗覆。鈣層於聚合物34層之頂部上蒸發，作為陰極。最後，鎂層於鈣層頂部上蒸發，以使鈣對空氣產生防護。當電壓於銦錫氧化物陽極及鈣陰極間施用時，發射出藍色光。

範例29.

共聚-{1,4-(苯甲醯伸苯基)}-{1,3-伸苯基}35係藉由於惰性氛圍下使無水之雙(三苯基膦)鎳(II)氯化物(10克，15毫莫耳)、三苯基膦(50克；0.19莫耳)、碘化鈉(15克；80毫莫耳)及325網目之活化鋅粉(60克；0.92莫耳)置於瓶內且添加至火爐乾燥之含有800毫升之無水NMP之2公升燒瓶(逆著劇烈之氮氣逆流)內而製得(如美國專利第5,654,392號案之範例16所述者，在此併入本案以為參考資料)。混合物被攪拌約15分鐘，導致暗紅色。2,5-二氯二苯甲酮(127克；0.51莫耳)及1,3-二氯苯(11毫升；96毫莫耳)之混合物被添加至燒瓶。於起始些微吸熱後(由於單體之溶解)，於30分鐘期間，劇烈攪拌之反應混合物之溫度加溫至約80-85°C。攪拌另外10-15分鐘後，反應混合物之黏度戲劇性地增加且攪

拌被停止。於使反應混合物隔夜冷卻至室溫後，形成之黏性溶液被倒入於乙醇內之6公升之1莫耳之氫氯酸，以溶解過量之鋅金屬且使聚合物沈澱。此懸浮液被過濾，且沈澱物以乙醇連續萃取，然後以丙酮萃取，並乾燥以提供93克(94%產率)之粗製白色樹脂。此達成高純度，粗製聚合物被溶於約600毫升之二氯甲烷，經1.2微米(公稱)聚丙烯纖維過濾器加壓過濾，於約2公升之丙酮內聚結，以丙酮連續萃取，並乾燥以提供92克(93%產率)之細微白色粉末。相對於聚苯乙烯之GPC MW係150,000-200,000。

聚合物35(2克)使用於苯乙醇內之溴氫化鈉(聚合物35之每一苯甲醯基係2莫耳當量之溴氫化鈉)還原，產生聚合物36。聚合物36以過量之乙酸酐處理，酯化自溴氫化鈉還原反應產生之醇基，產生聚合物37。聚合物37具相對於聚苯乙烯之150,000-200,000之GPC MW。當於366 nm輻射時，聚合物37層發出藍色螢光。聚合物36層(約250 nm厚)被旋轉鑄製於以銦錫氧化物透明導電層塗覆之玻璃基材上，其係已以約500 nm厚之Baytron P® (Bayer)塗覆。鈣層於聚合物36層之頂部上蒸發，作為陰極。最後，鎂層於鈣層頂部上蒸發，以使鈣對空氣產生防護。當電壓於銦錫氧化物陽極及鈣陰極間施用時，發射出藍色光。

範例30.

上述範例28製備之聚合物37(1克)與於15毫升NMP內之0.4克之 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及0.15克之菲繞啉混合。溶液被旋轉塗覆於先以銦錫氧化物及Baytron P® Bayer預先塗覆之

玻璃板上，產生約200 nm厚之薄膜。當於366 nm輻射時，此膜發出紅色螢光。鎂/銀陰極於一板材上之聚合物37層之頂部上蒸發。於第二板材上，100 nm之2,4-二萘噁二唑層被蒸發於聚合物37層上，其後蒸發鎂/銀陰極。當電壓被施於陽極及陰極之間時，二裝置發出紅光。

光致發光及電致發光之組成物、製備此等組成物之方法及藉此生產之光致發光及電致發光之裝置之上述例示具體例之描述係例示說明之目的。因對熟習此項技藝者明顯之變化，本發明不欲被限制於上述之特殊具體例。本發明之範圍係界定於下述申請專利範圍。

元件標號對照

10...電致發光裝置	44...定址線
12...透明導體	46...趨動線
14...電子洞運送層	50...電致發光裝置
16...電子運送層	52...底部電極
18...電致發光層	54...頂部電極
20...第二電極	56...電子運送層
22...基材	58...電致發光層
30...電致發光裝置	60...基材
32、34...電極	70...電致發光裝置
36...層	72...分級電致發光層
40...趨動電路	74、76...電極
42...電線	78...基材層

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 聚合物基質電致發光材料及裝置)

光致發光及電致發光之組成物被提供，其包含一基質，其包含芳香族重複單元及發光金屬離子或發光金屬離子錯合物。用以製備此組成物之方法，及自其形成之電致發光裝置被揭示。

英文發明摘要 (發明之名稱：POLYMER MATRIX ELECTROLUMINESCENT MATERIALS AND) DEVICES

Photoluminescent and electroluminescent compositions are provided which comprise a matrix comprising aromatic repeat units and a luminescent metal ion or luminescent metal ion complex. Methods for producing such compositions, and the electroluminescent devices formed therefrom, are disclosed.

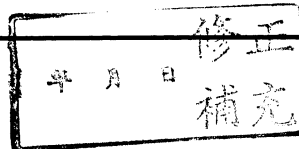
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

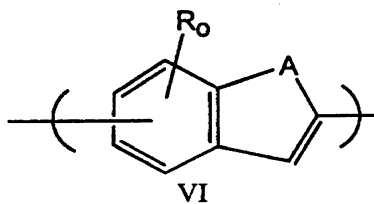
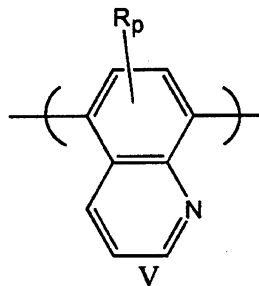
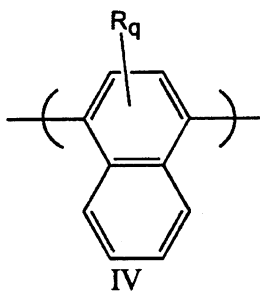
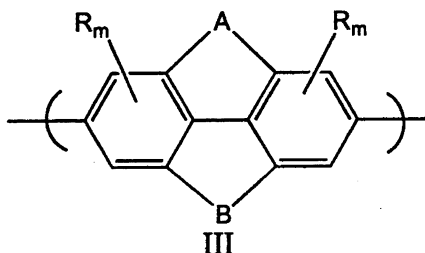
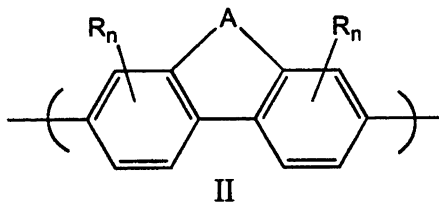
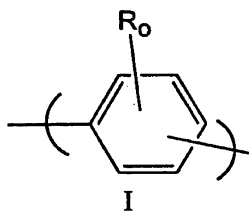
六、申請專利範圍



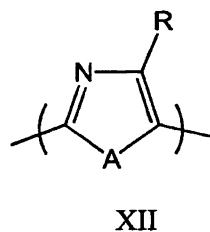
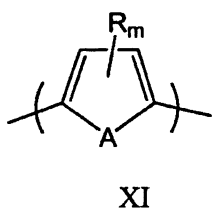
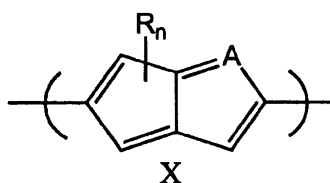
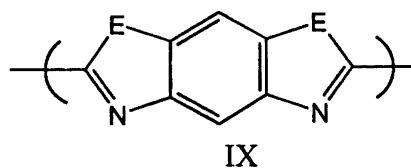
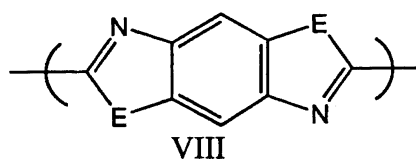
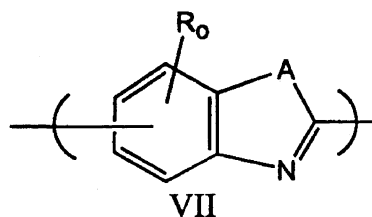
第90114173號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：96年7月

1. 一種組成物，其包含含有選自下述者之重複單元之聚合物：



六、申請專利範圍



其中R係個別選自H、D、F、烷氧基、芳氧基、烷基、芳基、烷基酮、芳基酮、烷基酯、芳基酯、鹽胺、羧酸、氟烷基、氟芳基、聚伸烷基氧，任何二個R基可被橋接，m係0-2，n係0-3，o係0-4，p係0-5，q係0-6，A及B係個別選自-O-、-S-、-NR₁-，及-CR₁R₂-、-CR₁R₂CR₃R₄-、-N=CR₁-、-CR₁=CR₂-、-N=N-，及-(CO)-，其中R₁-R₄係H、D、F、烷基、芳基、伸烷基氧、聚伸烷基氧、烷氧基、芳氧基、氟烷基及氟芳基，二個R基可被橋接，m係0-2，n係0-3，o係0-4，p係0-5，q係0-6，且r係0-7，且E係選自O、NH及S；

六、申請專利範圍

及一或多種之發光金屬離子或發光金屬離子錯合物。

2. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該發光金屬離子或發光金屬離子錯合物係銅系金屬離子。
3. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該發光金屬離子或發光金屬離子錯合物係包含選自鉻、錳、鐵、鈷、鈿、鈦、銻、鈹、銀、鎢、銻、鐵、銻、鉑、金及鈾之金屬離子。
4. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該聚合物係共聚物。
5. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該聚合物係樹枝狀或超分支之聚合物。
6. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該聚合物包含結構II之重複單元。
7. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該發光金屬離子或發光金屬離子錯合物包含銻。
8. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該發光金屬離子或發光金屬離子錯合物包含銻。
9. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該發光金屬離子或發光金屬離子錯合物包含銻。
10. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該聚合物係共聚物。
11. 如申請專利範圍第10項之組成物，其中該重複單元之一者具有結構II。

六、申請專利範圍

12. 如申請專利範圍第11項之組成物，其中對於該具有結構II之重複單元之一者， q 係0， A 係 $-CR_1R_2-$ ，且 R_1 及 R_2 係烷基。
13. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中第二重複單元具有結構II，其中 q 係0， A 係 $-CR_1R_2-$ ，且 R_1 及 R_2 係個別選自H、D、F、烷基、芳基、伸烷基氧、聚伸烷基氧、烷氧基、芳氧基、氟烷基及氟芳基。
14. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該發光金屬離子或發光金屬離子錯合物係以無機固體之部份存在。
15. 如申請專利範圍第14項之組成物，其中該無機固體係具1至1000毫微米範圍之物理尺寸之毫微米尺寸之粉末。
16. 如申請專利範圍第15項之組成物，其中該無機固體係半導體。
17. 如申請專利範圍第16項之組成物，其中該半導體係II-VI之半導體。
18. 如申請專利範圍第14項之組成物，其中該無機固體係半導體。
19. 如申請專利範圍第18項之組成物，其中該半導體係II-VI之半導體。
20. 如申請專利範圍第1項之組成物，其具有20 nm或更少之發光譜帶。
21. 如申請專利範圍第1項之組成物，其具有10 nm或更少之發光譜帶。
22. 如申請專利範圍第1項之組成物，其具有5 nm或更少之

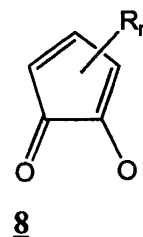
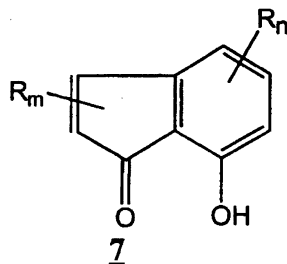
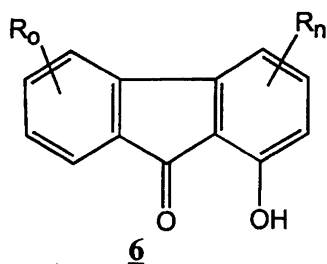
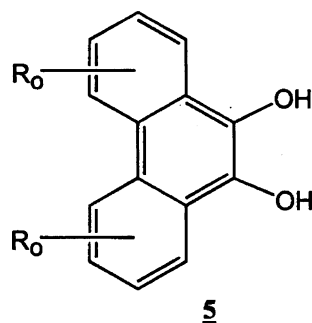
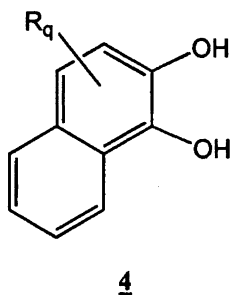
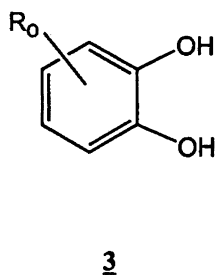
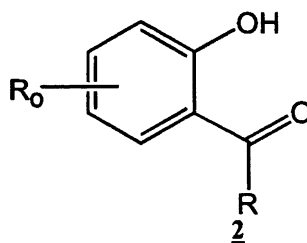
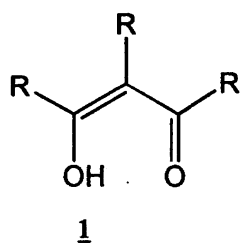
六、申請專利範圍

發光譜帶。

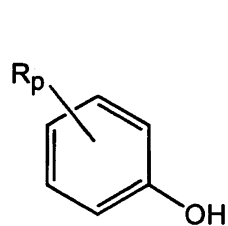
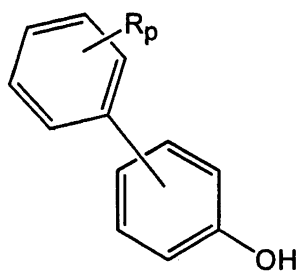
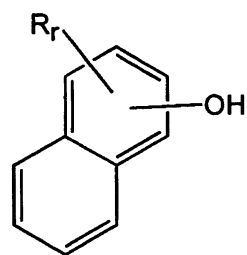
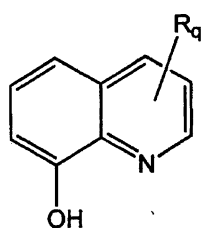
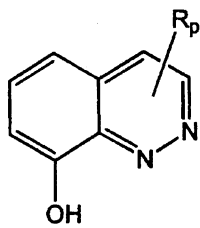
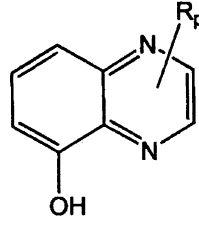
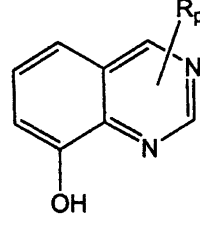
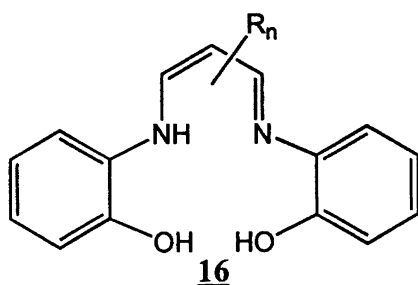
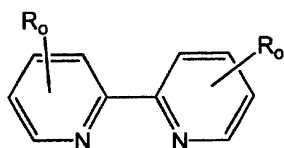
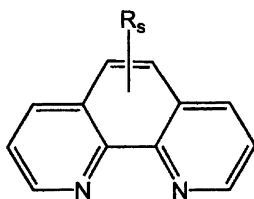
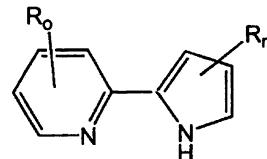
23. 如申請專利範圍第1項之組成物，其具有3 nm或更少之發光譜帶。

24. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該發光金屬離子或發光金屬離子錯合物包含可極性化之配位基。

25. 如申請專利範圍第24項之組成物，其中該可極性化之配位基係選自：



六、申請專利範圍

910111213141516171819

26. 如申請專利範圍第24項之組成物，其中該可極性化之配位基係聚合物鏈之部份。

27. 如申請專利範圍第26項之組成物，其中該聚合物鏈係共軛聚合物鏈。

六、申請專利範圍

28. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該聚合物係交聯聚合物。
29. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該聚合物係寡聚物。
30. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該聚合物係分支聚合物。
31. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該聚合物係嵌段共聚物。
32. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該聚合物係無規共聚物。
33. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該聚合物係接枝共聚物。
34. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該聚合物之共軛長度係以非芳族間隔基團控制。
35. 如申請專利範圍第34項之組成物，其中該非芳族間隔基團係選自 -O-、-S-、-NR-、-CR₁R₂-、-(CH₂)_n-、-(CF₂)_n-、酯及醯胺。
36. 如申請專利範圍第34項之組成物，其中該共軛長度係2與50共軛環之間。
37. 如申請專利範圍第34項之組成物，其中該共軛長度係3與10共軛環之間。
38. 如申請專利範圍第35項之組成物，其中該共軛長度係3與6共軛環之間。
39. 一種電致發光裝置，包含申請專利範圍第1項之組成

六、申請專利範圍

物。

40. 如申請專利範圍第39項之電致發光裝置，其中該聚合物係交聯聚合物。

41. 一種電致發光裝置，包含：

第一電極；

一或多種電荷運送材料；及

電致發光層，其包含申請專利範圍第1項之組成物及第二電極。

42. 如申請專利範圍第41項之電致發光裝置，其中該等電極之一或二者係透明電極。

43. 如申請專利範圍第41項之電致發光裝置，其中該等電極之一或二者包含錫氧化物或摻雜之錫氧化物。

44. 如申請專利範圍第41項之電致發光裝置，其中該電荷運送材料之一者係以個別層提供之電子洞運送材料。

45. 如申請專利範圍第41項之電致發光裝置，其包含二層；包含電子洞運送材料之第一層，及包含電子運送材料之電致發光層。

46. 如申請專利範圍第41項之電致發光裝置，其中該電子運送材料係以個別層提供。

47. 如申請專利範圍第41項之電致發光裝置，其包含二層；包含電子運送材料之第一層，及包含電子洞運送材料之電致發光層。

48. 如申請專利範圍第41項之電致發光裝置，其包含三層；夾於電子運送材料層及電子洞運送材料層間之電致發

六、申請專利範圍

光層。

49. 如申請專利範圍第48項之電致發光裝置，其中該等層係非個別，但係呈階級化。
50. 如申請專利範圍第41項之電致發光裝置，包含電子洞運送材料及電子運送材料，二者皆於該電致發光層內呈階級化。
51. 如申請專利範圍第41項之電致發光裝置，其中該發光譜帶係20 nm或更少。
52. 如申請專利範圍第41項之電致發光裝置，其中該發光譜帶係10 nm或更少。
53. 如申請專利範圍第41項之電致發光裝置，其中該發光譜帶係5 nm或更少。
54. 如申請專利範圍第41項之電致發光裝置，其中該發光譜帶係3 nm或更少。
55. 如申請專利範圍第41項之電致發光裝置，其中該電致發光層包含具1至1000毫微米範圍之物理尺寸之毫微米尺寸之粉末。
56. 如申請專利範圍第41項之電致發光裝置，其中該起動電壓係少於15V。
57. 如申請專利範圍第41項之電致發光裝置，其中該起動電壓係少於10V。
58. 如申請專利範圍第41項之電致發光裝置，其中該起動電壓係少於5V。
59. 一種電致發光組成物，包含：

六、申請專利範圍

一芳族烴基質；及

一具有芳族配位基之鑼系金屬錯合物，

其中該芳族烴基質係選自於以下所構成之組群：伸苯基寡聚合物、伸苯基聚合物、螺旋伸苯基聚合物、聚(4,4'-三苯基胺)、聚苯胺、聚(N-苯基苯胺)、聚(2,3-二辛基-1,4-噻吩)、聚(2,3-伸乙基二氧-1,4-噻吩)、聚(苯基伸苯基)、聚(苯基-1,4-伸苯基-共-苯基-1,3-伸苯基)、超分支之聚伸苯基、聚(9,9'-二辛基芴)。

60. 一種電致發光組成物，包含：

一芳族烴基質；及

一具有芳族配位基之鑼系金屬錯合物，

其中該芳族烴基質係選自於以下所構成之組群：螺旋伸苯基、芴、1,3-二(2-苯并噁唑)苯、2,4-二苯基喹啉、2,3-二苯基喹噁啉、1,4-二(6-碘-4-苯基喹啉二-2-基)苯、6,6'-二(2,4-二苯基喹啉)、4,4'-聯苯-4,4'-聯吡啶、三苯基三嗪、N,N,N',N'-四苯基聯苯胺、三-1-萘基胺、芴、9,9-二苯基芴、聯三苯、9,9'-二苯基蒽、并五苯、四苯基乙烯、三苯基乙烯、三苯基甲烷、聯三伸苯、四苯基苯。

61. 一種電致發光組成物，包含：

一芳族烴基質；及

一具有芳族配位基之鑼系金屬錯合物，

其中該芳族烴基質具有一電子流動性係大於 10^{-6} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。

62. 一種電致發光組成物，包含：

六、申請專利範圍

- C18-C97芳族烴基質；及
 - 具有芳族配位基之鑰系金屬錯合物。
63. 一種電致發光組成物，包含：
- 芳族烴基質；及
 - 具有芳族配位基之鑰系金屬錯合物，
- 其中該芳族烴基質具有分子量介於228及20,000之間。
64. 一種電致發光組成物，包含：
- 芳族烴基質；及
 - 具有芳族配位基之鑰系金屬錯合物，
- 其中該芳族烴基質具有分子量大於20,000。
65. 如申請專利範圍第59至64項中任一項之組成物，其中該芳族配位基具有二芳基。
66. 如申請專利範圍第59至64項中任一項之組成物，其中該芳族配位基具有二環熔結之環基。
67. 如申請專利範圍第59至64項中任一項之組成物，其中該芳族配位基具有三芳基。
68. 如申請專利範圍第59至64項中任一項之組成物，其中該芳族配位基具有三環熔結之環基。
69. 如申請專利範圍第59至64項中任一項之組成物，其中該芳族配位基具有多芳基。
70. 一種電致發光裝置，包含申請專利範圍第59至64項中任一項之組成物。
71. 一種電致發光裝置，包含：
- 第一電極；

六、申請專利範圍

一或多種之電荷運送層；及

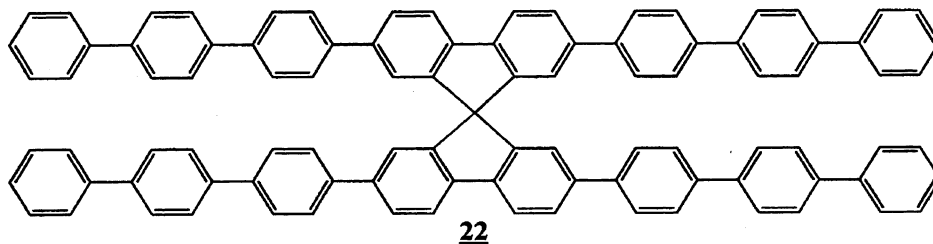
電致發光層，其包含申請專利範圍第59至64項中任一項之組成物及第二電極。

72. 如申請專利範圍第71項之電致發光裝置，其中該等電極之一或二者係透明電極。
73. 如申請專利範圍第71項之電致發光裝置，其中該等電極之一或二者包含錫氧化物或摻雜之錫氧化物。
74. 如申請專利範圍第71項之電致發光裝置，其中該等層之一者係電子洞運送層。
75. 如申請專利範圍第71項之電致發光裝置，其中該等層之一者係電子洞運送層，且該等層之另一者係包含發光材料及電子運送材料之混合層。
76. 如申請專利範圍第71項之電致發光裝置，其中該等層之一者係電子運送層。
77. 如申請專利範圍第71項之電致發光裝置，其中該等層之一者係電子運送層，且該等層之另一者係包含發光材料及電子洞運送材料之混合層。
78. 如申請專利範圍第71項之電致發光裝置，其中該等層之一者係電子洞運送層，該等層之另一者係發光層，且該等層之另一者係電子運送層。
79. 如申請專利範圍第77項之電致發光裝置，其中該混合層係呈階級化。
80. 一種組成物，其包含一可極性化之基質，該基質包含個別分子及發光之鐳系金屬離子。

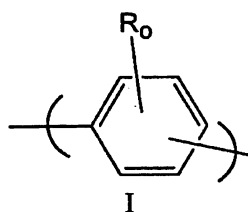
六、申請專利範圍

81. 如申請專利範圍第80項之組成物，其中該可極性化之基質係長臂螺旋化合物。

82. 如申請專利範圍第80項之組成物，其中該可極化之基質係：



83. 一種組成物，其包含含有下述重複單元之聚合物：



其中R係個別選自H、D、F、Cl、Br、I、烷氧基、芳氧基、烷基、芳基、烷基酮、芳基酮、烷基酯、芳基酯、醯胺、羧酸、氟烷基、氟芳基、聚伸烷基氧，任何二個R基可被橋接，m係0-2，n係0-3，o係0-4，p係0-5，q係0-6，A及B係個別選自-O-、-S-、-NR₁-，及-CR₁R₂-、-CR₁R₂CR₃R₄-、-N=CR₁-、-CR₁=CR₂-、-N=N-，及-(CO)-，其中R₁-R₄係H、D、F、烷基、芳基、伸烷基氧、聚伸烷基氧、烷氧基、芳氧基、氟烷基及氟芳基，二個R基可被橋接，m係0-2，n係0-3，o係0-4，p係0-5，q係0-6，且r係0-7，且E係選自O、NH及S；及一或多種之發光金屬離子或發光金屬離子錯合物，其中該聚合物

六、申請專利範圍

具有大於30,000道爾頓之分子量。

84. 如申請專利範圍第83項之組成物，其中該聚合物具有大於50,000道爾頓之分子量。

85. 如申請專利範圍第83項之組成物，其中該聚合物具有大於60,000道爾頓之分子量。

86. 如申請專利範圍第83項之組成物，其中該聚合物具有大於100,000道爾頓之分子量。

87. 如申請專利範圍第83項之組成物，其中該聚合物具有大於150,000道爾頓之分子量。

88. 如申請專利範圍第83項之組成物，其中該聚合物具有大於200,000道爾頓之分子量。

89. 如申請專利範圍第83項之組成物，其中該聚合物具有至少1.8 dL/g之固有黏度。

90. 如申請專利範圍第83項之組成物，其中該聚合物具有至少4.2 dL/g之固有黏度。

91. 如申請專利範圍第83項之組成物，其中 α 係1，且R係選自 $-(C=O)NR_1R_2$ 、-苯甲醯基、 $-NR_1R_2$ 、 $-OR_1$ 、 $-CHR_1R_2$ 、-苯基、-萘基，及-2-苯并噁唑，且 R_1 及 R_2 係如上定義。

92. 如申請專利範圍第83項之組成物，其中該發光金屬離子或發光金屬離子錯合物包含釷系金屬離子。

93. 如申請專利範圍第83項之組成物，其中該聚合物係共聚物。

94. 如申請專利範圍第83項之組成物，其中該聚合物係樹枝狀或超分支之聚合物。

六、申請專利範圍

95. 如申請專利範圍第83項之組成物，其中該發光金屬離子或發光金屬離子錯合物包含銻。
96. 如申請專利範圍第83項之組成物，其中該發光金屬離子或發光金屬離子錯合物包含銻。
97. 如申請專利範圍第83項之組成物，其中該發光金屬離子或發光金屬離子錯合物包含銻。
98. 如申請專利範圍第83項之組成物，其中該發光金屬離子或發光金屬離子錯合物係以無機固體之部份存在。
99. 如申請專利範圍第98項之組成物，其中該無機固體係具1至1000毫微米範圍之物理尺寸之毫微米尺寸之粉末。
100. 如申請專利範圍第98項之組成物，其中該無機固體係半導體。
101. 如申請專利範圍第100項之組成物，其中該半導體係II-VI之半導體。
102. 如申請專利範圍第83項之組成物，其中該發光金屬離子或發光金屬離子錯合物係包含選自鉻、錳、鐵、鈷、鉬、鈦、鎳、鈹、銀、鎢、鋅、銻、鉍、金及鈾之金屬離子。
103. 一種電致發光裝置，包含申請專利範圍第83項之組成物。
104. 如申請專利範圍第99項之組成物，其中該無機固體係半導體。
105. 如申請專利範圍第99項之組成物，其中該半導體係II-VI之半導體。

六、申請專利範圍

106.如申請專利範圍第105項之組成物，其具有20 nm或更少之發光譜帶。

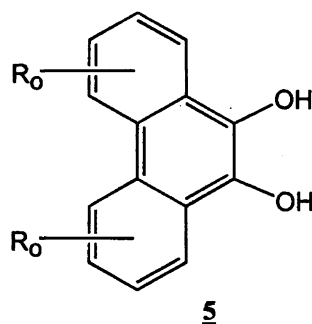
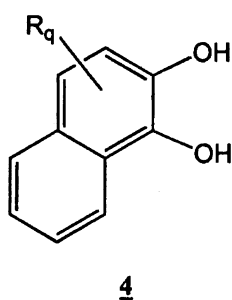
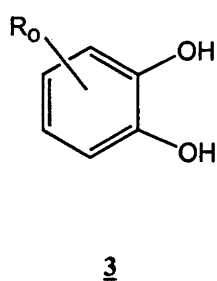
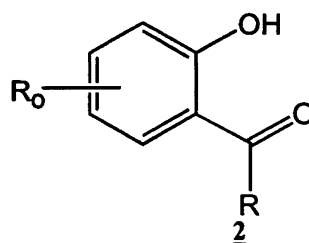
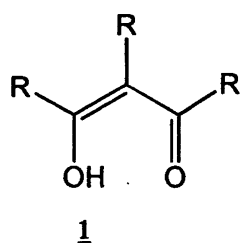
107.如申請專利範圍第105項之組成物，其具有10 nm或更少之發光譜帶。

108.如申請專利範圍第83項之組成物，其具有5 nm或更少之發光譜帶。

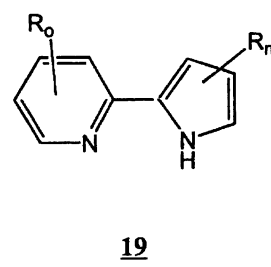
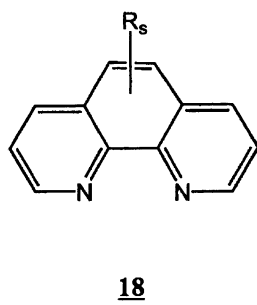
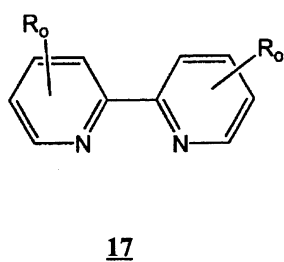
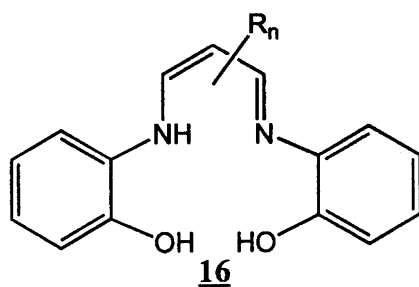
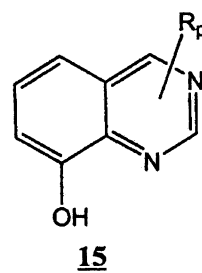
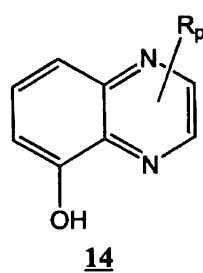
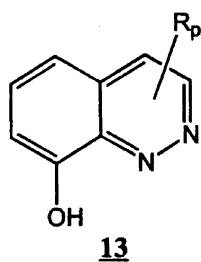
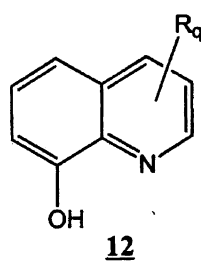
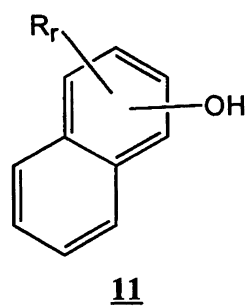
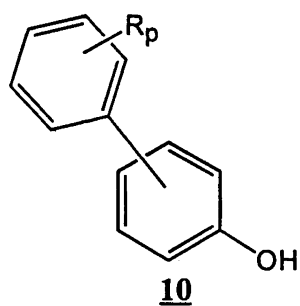
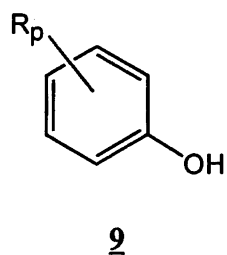
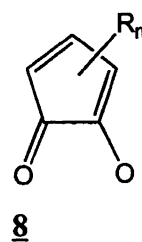
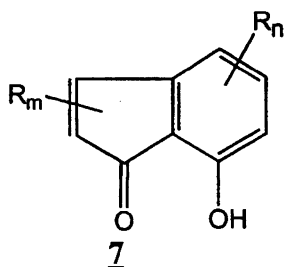
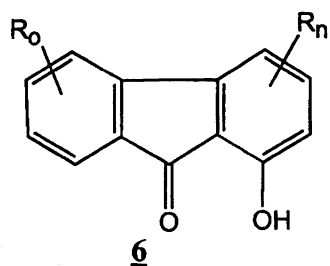
109.如申請專利範圍第83項之組成物，其具有3 nm或更少之發光譜帶。

110.如申請專利範圍第83項之組成物，其中該發光金屬離子或發光金屬離子錯合物包含可極性化之配位基。

111.如申請專利範圍第110項之組成物，其中該可極性化之配位基係選自：



六、申請專利範圍



六、申請專利範圍

112.如申請專利範圍第110項之組成物，其中該可極性化之配位基係聚合物鏈之部份。

113.如申請專利範圍第112項之組成物，其中該聚合物鏈係共軛聚合物鏈。

114.如申請專利範圍第83項之組成物，其中該聚合物係交聯聚合物。

115.如申請專利範圍第83項之組成物，其中該聚合物係寡聚物。

116.如申請專利範圍第83項之組成物，其中該聚合物係分支聚合物。

117.如申請專利範圍第83項之組成物，其中該聚合物係嵌段共聚物。

118.如申請專利範圍第83項之組成物，其中該聚合物係無規共聚物。

119.如申請專利範圍第83項之組成物，其中該聚合物係接枝共聚物。

120.如申請專利範圍第83項之組成物，其中該聚合物之共軛長度係以非芳族間隔基團控制。

121.如申請專利範圍第120項之組成物，其中該間隔基團係選自-O-、-S-、-NR-、-CR₁R₂-、-(CH₂)_n-、-(CF₂)_n-、酯及鹽胺。

122.如申請專利範圍第120項之組成物，其中該共軛長度係2與50共軛環之間。

123.如申請專利範圍第120項之組成物，其中該共軛長度係

六、申請專利範圍

3與10共軛環之間。

124.如申請專利範圍第120項之組成物，其中該共軛長度係3與6共軛環之間。

125.一種電致發光裝置，包含：

第一電極；

一或多者之電荷運送層；及

電致發光層，其包含申請專利範圍第83項之組成物及第二電極。

126.如申請專利範圍第125項之電致發光裝置，其中該等電極之一或二者係透明電極。

127.如申請專利範圍第125項之電致發光裝置，其中該等電極之一或二者包含錫氧化物或摻雜之錫氧化物。

128.如申請專利範圍第125項之電致發光裝置，其中該電荷運送材料之一者係以個別層提供之電子洞運送材料。

129.如申請專利範圍第125項之電致發光裝置，其包含二層；包含電子洞運送材料之第一層，及該電致發光層。

130.如申請專利範圍第125項之電致發光裝置，其中電子運送材料係以層狀物提供。

131.如申請專利範圍第125項之電致發光裝置，其包含二層；包含電子運送材料之第一層，及另外包含電子洞運送材料之該電致發光層。

132.如申請專利範圍第125項之電致發光裝置，其包含三層；夾於電子運送材料層及電子洞運送材料層間之電致發光層。

六、申請專利範圍

133.如申請專利範圍第132項之電致發光裝置，其中該層係非個別，但係呈階級化。

134.如申請專利範圍第125項之電致發光裝置，包含電子洞運送材料及電子運送材料，二者皆於該電致發光層內呈階級化。

135.如申請專利範圍第125項之電致發光裝置，其中該發光譜帶係20 nm或更少。

136.如申請專利範圍第125項之電致發光裝置，其中該發光譜帶係10 nm或更少。

137.如申請專利範圍第125項之電致發光裝置，其中該發光譜帶係5 nm或更少。

138.如申請專利範圍第125項之電致發光裝置，其中該發光譜帶係3 nm或更少。

139.如申請專利範圍第125項之電致發光裝置，其中該電致發光層包含具1至1000毫微米範圍之物理尺寸之毫微米尺寸之粉末。

140.如申請專利範圍第125項之電致發光裝置，其中該起動電壓係少於15V。

141.如申請專利範圍第125項之電致發光裝置，其中該起動電壓係少於10V。

142.如申請專利範圍第125項之電致發光裝置，其中該起動電壓係少於5V。

143.一種組成物，包含具下述結構之聚合物：

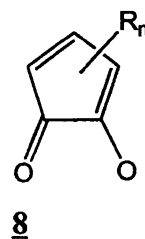
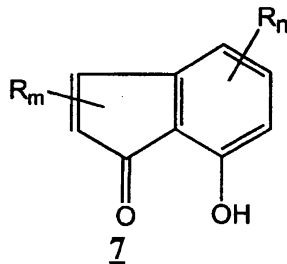
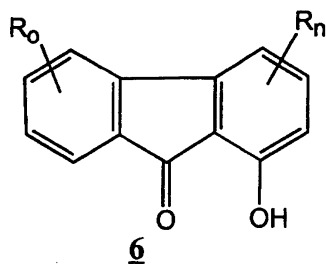
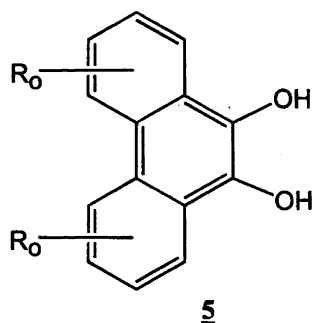
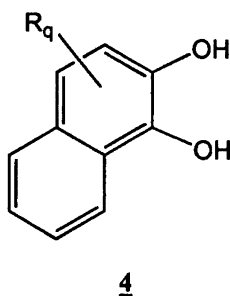
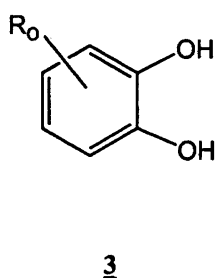
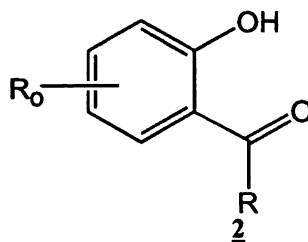
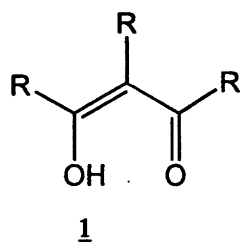
-(R-可極性化配位基-R)-(Y)-；及一或多種發光金屬離子

六、申請專利範圍

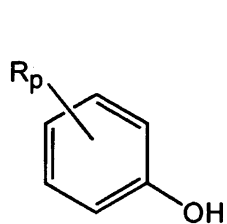
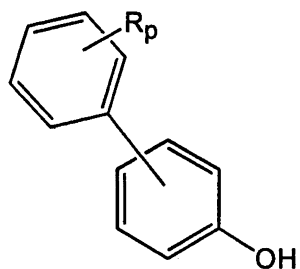
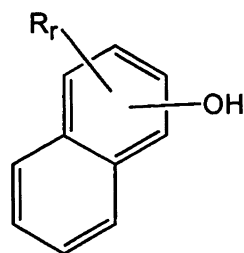
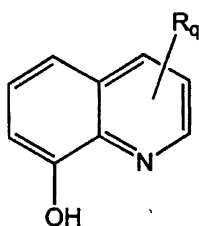
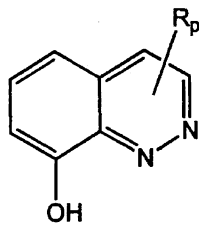
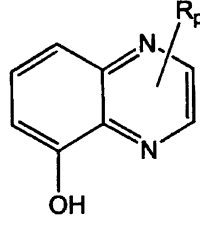
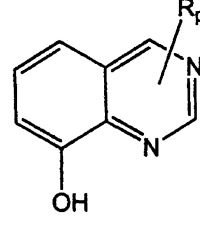
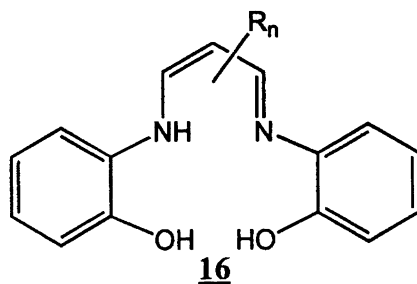
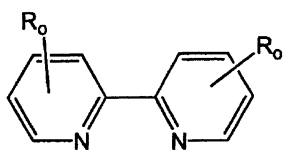
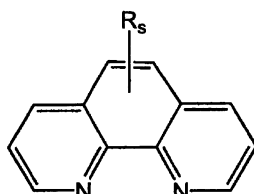
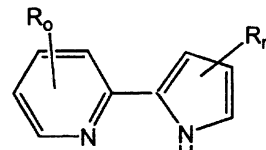
或金屬離子錯合物，其中R係個別選自H、D、F、Cl、Br、I、烷氧基、芳氧基、烷基、芳基、烷基酮、芳基酮、烷基酯、芳基酯、醯胺、羧酸、氟烷基、氟芳基、聚伸烷基氧，任何二個R基可被橋接，且Y係聚合物重複單元。

144.如申請專利範圍第143項之組成物，其中該發光金屬離子或發光金屬離子錯合物包含選自鉻、錳、鐵、鈷、鉬、鈦、鎢、鈹、銀、鎢、銻、鐵、銻、鉑、金及鈾之金屬離子。

145.如申請專利範圍第143項之組成物，其中該可極性化之配位基係選自：

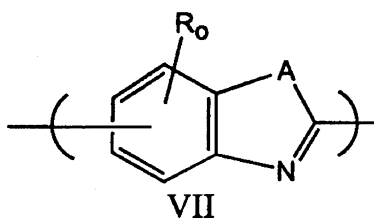
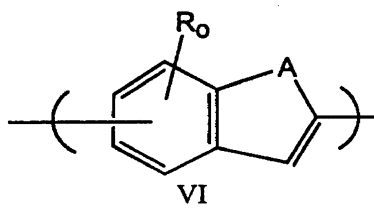
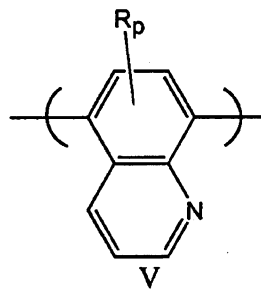
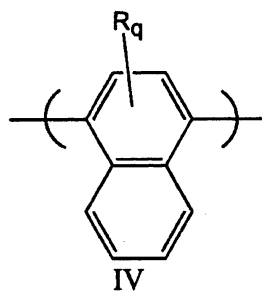
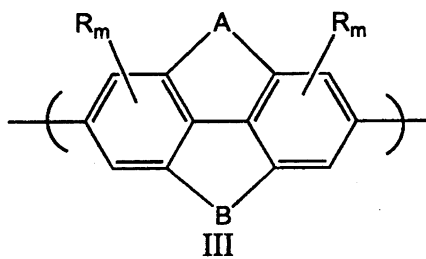
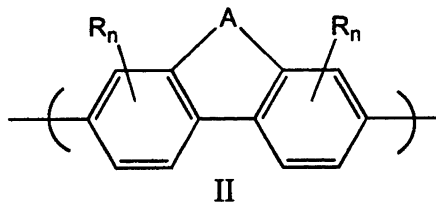
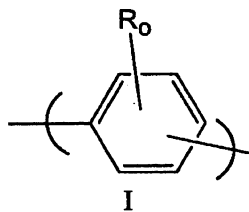


六、申請專利範圍

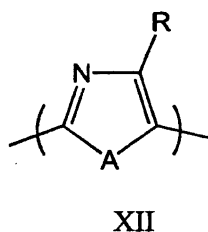
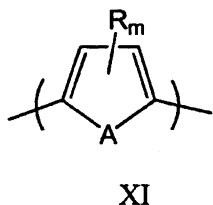
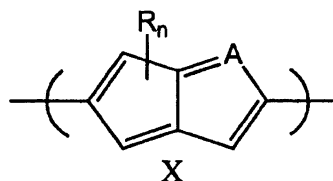
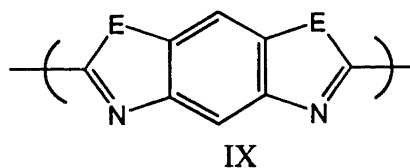
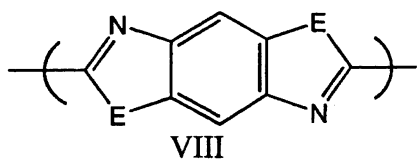
910111213141516171819

146.如申請專利範圍第143項之組成物，其中Y係選自：

六、申請專利範圍



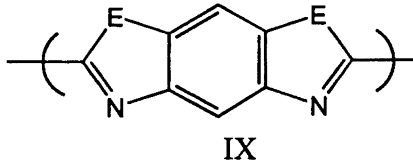
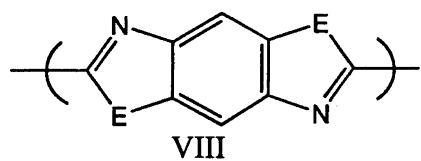
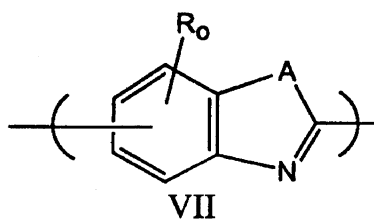
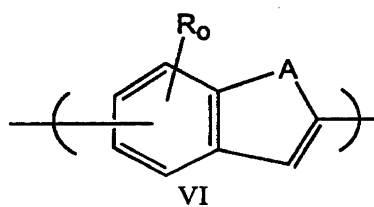
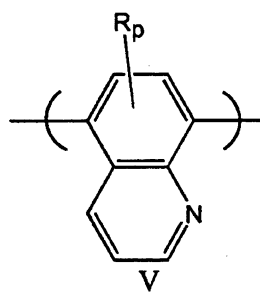
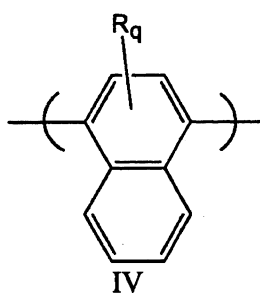
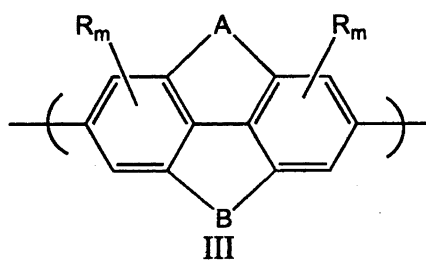
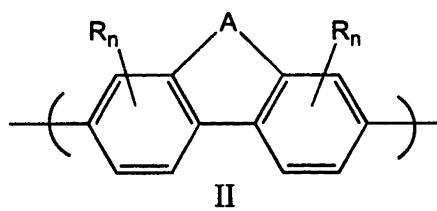
六、申請專利範圍



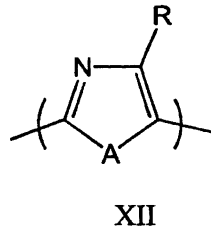
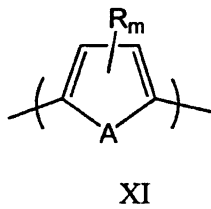
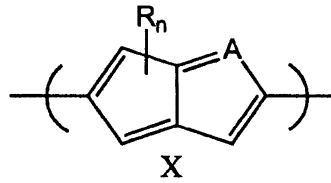
其中於Y重複單元上之R係個別選自H、D、F、Cl、Br、I、烷氧基、芳氧基、烷基、芳基、烷基酮、芳基酮、烷基酯、芳基酯、鹽胺、羧酸、氟烷基、氟芳基、聚伸烷基氧，任何Y重複單元之二個R基可被橋接，m係0-2，n係0-3，o係0-4，p係0-5，q係0-6，A及B係個別選自-O-、-S-、-NR₁-，及-CR₁R₂-、-CR₁R₂CR₃R₄-、-N=CR₁-、-CR₁=CR₂-、-N=N-，及-(CO)-，其中R₁-R₄係H、D、F、Cl、Br、I、烷基、芳基、伸烷基氧、聚伸烷基氧、烷氧基、芳氧基、氟烷基及氟芳基，二個R基可被橋接，m係0-2，n係0-3，o係0-4，p係0-5，q係0-6，且r係0-7，且E係選自O、NH及S。

147.一種組成物，其包含含有選自下述重複單元之聚合物：

六、申請專利範圍



六、申請專利範圍



其中R係個別選自H、D、F、Cl、Br、I、烷氧基、芳氧基、烷基、芳基、烷基酮、芳基酮、烷基酯、芳基酯、醯胺、羧酸、氟烷基、氟芳基、聚伸烷基氧，任何二個R基可被橋接，m係0-2，n係0-3，o係0-4，p係0-5，q係0-6，A及B係個別選自-O-、-S-、-NR₁-，及-CR₁R₂-、-CR₁R₂CR₃R₄-、-N=CR₁-、-CR₁=CR₂-、-N=N-，及-(CO)-，其中R₁-R₄係H、D、F、烷基、芳基、伸烷基氧、聚伸烷基氧、烷氧基、芳氧基、氟烷基及氟芳基，二個R基可被橋接，m係0-2，n係0-3，o係0-4，p係0-5，q係0-6，且r係0-7，且E係選自O、NH及S；及

一或多種之發光金屬離子或發光金屬離子錯合物。

148.如申請專利範圍第147項之組成物，其中該聚合物具有大於50,000道爾頓之分子量。

149.如申請專利範圍第147項之組成物，其中該聚合物具有大於60,000道爾頓之分子量。

150.如申請專利範圍第147項之組成物，其中該聚合物具有大於100,000道爾頓之分子量。

六、申請專利範圍

151.如申請專利範圍第147項之組成物，其中該聚合物具有大於150,000道爾頓之分子量。

152.如申請專利範圍第147項之組成物，其中該聚合物具有大於200,000道爾頓之分子量。

153.如申請專利範圍第147項之組成物，其中該聚合物具有至少1.8 dL/g之固有黏度。

154.如申請專利範圍第147項之組成物，其中該聚合物具有至少4.2 dL/g之比濃對數黏度。