

I305783

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

發明專利說明書

94年11月4日 修正
補充

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：91136358

※申請日期：

※IPC 分類：

C08G 61/02
H05B 33/14

一、發明名稱：(中文/英文)

共聚物，聚合物組成物及聚合物發光裝置

COPOLYMER, POLYMER COMPOSITION AND POLYMER LIGHT-EMITTING
DEVICE

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

住友化學工業股份有限公司

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

代表人：(中文/英文) 米倉弘昌 / YONEKURA, HIROMASA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府中央區北濱四丁目5番33號

5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-ku, Osaka, JAPAN

國籍：(中文/英文) 日本國/JAPAN

三、發明人：(共4人)

姓名：(中文/英文)

1. 鈴木智之 / SUZUKI, TOMOYUKI

2. 土居秀二 / DOI, SHUJI

3. 野口公信 / NOGUCHI, TAKANOBU

4. 岡田明彥 / OKADA, AKIHIKO

國籍：(中文/英文) 1. 至 4. 日本國/JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國 2001 年 12 月 19 日 特願 2001-385833 （主張優先權）

2. 日本國 2002 年 3 月 29 日 特願 2002-095650 （主張優先權）

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

[發明所屬之技術領域]

本發明係關於共聚物、聚合物組成物，及聚合物發光裝置(後文，稱為聚合物LED)。

[先前技術]

多方面地研究使用聚合化合物之電子材料以作為電子裝置之用。其中，由於可藉由塗覆方法在發光裝置中形成發光層等，因此係研究例如具有由芴-2,7-二基(芴重複單元)所組成經取代或未經取代之重複單元的共聚物，作為聚合物發光材料(聚合螢光物質)。

至於具有芴重複單元之共聚物，例如J. Mater. Sci. Mater. Ele. 第11冊，第111頁(2000)所揭示由一種芴重複單元，及例如苯撐或萘二基之重複單元所組成的共聚物。此外，至於由兩種芴重複單元所組成之共聚物，例如Adv. Mater. 第12冊，第362頁(2000)所揭示2,7-[9,9-雙(2S-2-甲基丁基)]芴及2,7-(9,9-雙二辛基)芴之1:1的共聚物。

為了使用芴共聚物作為聚合螢光物質均勻地藉由塗覆方法製作發光裝置之發光層，因此該共聚物在有機溶劑中必須具有優異的溶解度。此外，為了增進發光裝置的穩定性，該共聚物必須具有高玻璃轉移溫度。

然而，上述已知的芴共聚物在有機溶劑中仍未具有充分的溶解度，或是尚未具有足夠的玻璃轉移溫度。

本發明之目的係提供一種包含芴重複單元，且具有在有機溶劑中優異的溶解度與高玻璃轉移溫度之良好平衡的

共聚物，並且提供使用此共聚物之具有如低電壓驅動力及高亮度的高效能聚合物LED。

本案發明人深入研究解決上述問題之結果，發現具有兩種芴重複單元及例如苯撐之重複單元的共聚物，或是具有在特定比例下之兩種芴重複單元的共聚物，該共聚物具有在有機溶劑中之優異溶解度與高玻璃轉移溫度之充分良好的平衡而完成本發明。

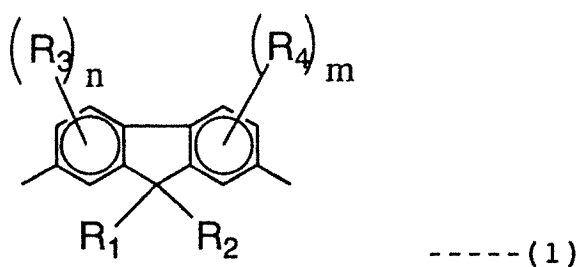
再者，本案發明人進一步研究之結果，發現在具有 10^3 至 10^8 之聚苯乙烯折合數目平均分子量且在固態顯示螢光之共聚物中，下列所定義的值 $T_{10}H / \langle T_{10}H \rangle$ 為0.35或更小時，該共聚物在有機溶劑中具有優異的溶解度，以及在包含兩種或更多種具有 10^3 至 10^8 之聚苯乙烯折合數目平均分子量且在固態顯示螢光之共聚物的聚合組成物中，下列所定義的值 $\Delta T_{10}H / \langle T_{10}H \rangle$ 為0.35或更小時，該聚合組成物可以產生均勻的膜。

[發明內容]

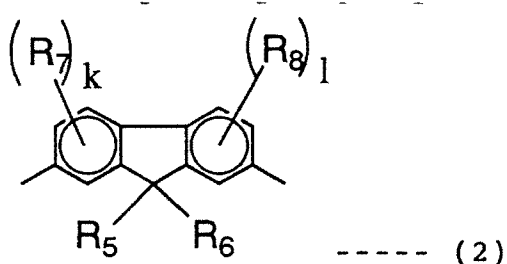
換言之，本發明係關於[1]具有 10^3 至 10^8 之聚苯乙烯折合數目平均分子量，且包括式(1)所示之重複單元，一種或更多種式(2)所示之重複單元、和一種或更多種式(3)所示之重複單元的共聚物。

再者，本發明係關於[2]具有 10^3 至 10^8 之聚苯乙烯折合數目平均分子量之共聚物，其中此共聚物包括上述式(1)所示之重複單元、和一種或更多種上述式(2)所示之重複單元；以上述式(1)和(2)所示之重複單元的莫耳總和計，上

述式(1)所示之重複單元為10至40%；且式(1)所示之重複單元的式量小於式(2)所示之重複單元的任一式量。



式中， R_1 和 R_2 各自獨立表示氫原子、烷基、芳基或單價雜環基； R_3 和 R_4 各自獨立表示烷基、烷氧基、烷硫基、烷基矽烷基、烷胺基、芳基、芳氧基、芳基矽烷基、芳胺基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷基矽烷基、芳基烷胺基、單價雜環基或氫基； m 和 n 各自獨立表示0至3之整數；當 n 為2或更大時，複數個 R_3 可相同或不同；當 m 為2或更大時，複數個 R_4 可相同或不同； R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中之兩個或更多個可彼此連接以形成環；當 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 包含烷基鏈時，該烷基鏈可為含有雜原子之基所插入，



式中， R_5 和 R_6 各自獨立表示氫原子、烷基、芳基、或單價雜環基； R_5 或 R_6 兩者之中任一者與 R_1 或 R_2 兩者之中任一者不同； R_7 及 R_8 各自獨立表示烷基、烷氧基、烷硫基、烷基矽烷基、烷胺基、芳基、芳氧基、芳基矽烷基、芳胺基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷基矽烷基、芳基烷胺基、單

價雜環基或氬基； k 和 l 各自獨立表示0至3之整數；當 k 為2或更大時，複數個 R_7 可相同或不同；當 l 為2或更大時，複數個 R_8 可相同或不同； R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 中之兩個或更多個可彼此連接以形成環；且當 R_5 、 R_6 、 R_7 或 R_8 包含烷基鏈時，該烷基鏈可為含有雜原子之基所插入，



式中， Ar_1 表示芳撐基、二價雜環基、或二價芳香族胺基。

另外，本發明係關於[3]具有 10^3 至 10^8 之聚苯乙烯折合數目平均分子量，且在固態顯示螢光之共聚物，其中，由 $T_{1\rho}\text{H}$ 最大值和 $T_{1\rho}\text{H}$ 最小值間之差值除以 $T_{1\rho}\text{H}$ 之平均值($\langle T_{1\rho}\text{H} \rangle$)所獲得的值($\Delta T_{1\rho}\text{H} / \langle T_{1\rho}\text{H} \rangle$)係0.35或更小；此處，質子在自旋鎖定磁場(spin lock magnetic field)中的鬆弛時間($T_{1\rho}\text{H}$)係在固態核磁共振下，共聚物膜環繞魔角(magic angle)(旋轉軸向靜磁場傾斜 54.7°)高速旋轉時，由 ^{13}C 核磁共振所測得。

又，本發明係關於[4]包括具有 10^3 至 10^8 之聚苯乙烯折合數目平均分子量，且在固態顯示螢光之共聚物，以及如上述[1]或[2]之共聚物。

又，本發明係關於[5]包括上述[1]之共聚物和上述[2]之共聚物的聚合物組成物。

又，本發明係關於[6]在固態顯示螢光，且包括兩種或更多種具有 10^3 至 10^8 之聚苯乙烯折合數目平均分子量之聚合化合物，其中， $\Delta T_{1\rho}\text{H} / \langle T_{1\rho}\text{H} \rangle$ 係0.35或更小；此處， $T_{1\rho}\text{H}$ 係在固態核磁共振下，聚合物組成物膜環繞魔角高速

旋轉時，由 ^{13}C 核磁共振所測得。

本發明之共聚物[1]係其聚苯乙烯折合數目平均分子量為 10^3 至 10^8 ，且包括上述式(1)所示之重複單元、一種或更多種上述式(2)所示之重複單元、和一種或更多種上述式(3)所示之重複單元的共聚物。

上述(1)之 R_1 和 R_2 ，及上述式(2)之 R_5 和 R_6 各自獨立表示氫原子、烷基、芳基或單價雜環基。

烷基可為直鏈、支鏈或環狀之任一者，且通常具有約1至20個碳原子，其特定實例包含甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、異戊基、己基、環己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、3,7-二甲基辛基、月桂基等，較佳為戊基、異戊基、己基、辛基、2-乙基己基、癸基及3,7-二甲基辛基。

芳基通常具有約6至60個碳原子，其特定實例包含苯基、 C_{1-12} 烷氧基苯基、 C_{1-12} 烷基苯基、苯氧基 C_{1-12} 烷基、 C_{1-12} 烷基苯氧基 C_{1-12} 烷基、1-萘基、2-萘基等。由高玻璃轉移溫度的觀點來看，較佳為 C_{1-12} 烷氧基苯基、 C_{1-12} 烷基苯基、苯氧基 C_{1-12} 烷基及 C_{1-12} 烷基苯氧基 C_{1-12} 烷基。至於該芳基，其部分氫原子可經由鹵素原子取代。

此處， C_{1-12} 烷基表示具有1至12個碳原子的烷基。該烷基可為直鏈或支鏈之任一者。該烷氧基表示具有1至12個碳原子的烷氧基。該烷氧基可為直鏈或支鏈之任一者。

單價雜環基通常具有約4至60個碳原子數，其特定實例包含噻噁基、 C_{1-12} 烷基噻噁基(C_{1-12} 表示1至12個碳原子，以

下相同)、吡咯基、呋喃基、吡啶基、 C_{1-12} 烷基吡啶基等，較佳為噻噁基、 C_{1-12} 烷基噻噁基、吡啶基及 C_{1-12} 烷基吡啶基。

為達到高玻璃轉移溫度， R_1 、 R_2 、 R_5 和 R_6 較佳為具有12個或更少碳原子之烷基、芳基或單價雜環基；更佳為具有9個或更少碳原子之烷基、芳基或單價雜環基；又更佳為具有8個或更少碳原子之烷基、芳基或單價雜環基。

R_1 和 R_3 之碳原子數可彼此相同或不同，但較佳為不同者。 R_1 和 R_4 之碳原子數可彼此相同或不同，但較佳為不同者。同樣地， R_2 和 R_3 之碳原子數，及 R_2 和 R_4 之碳原子數可彼此相同或不同，但較佳為不同者。

式(1)中 R_1 和 R_2 較佳為烷基和芳基，更佳為烷基，又更佳為具有8個或更少碳原子之烷基，特佳為具有5個或更少碳原子之烷基，且最佳為異丁基。當 R_1 和 R_2 為烷基時，其可為直鏈、支鏈或環狀之任一者而較佳為支鏈者。

式(2)中 R_5 和 R_6 較佳為烷基、芳基和單價雜環基，更佳為具有7至8個碳原子之烷基、7至8個碳原子之芳基，及7至8個碳原子之單價雜環基，特佳為具有7至8個碳原子之烷基，且最佳為正辛基。

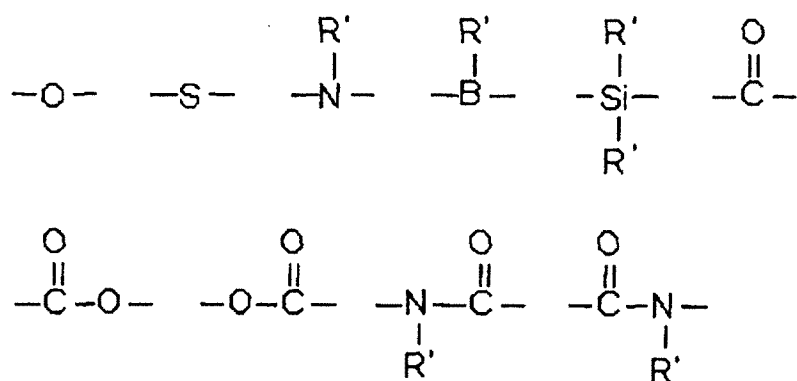
上述式(1)中， m 和 n 各自獨立為0至3之整數。當 m 為2或更大時，複數個 R_4 可相同或不同。當 n 為2或更大時，複數個 R_3 可相同或不同。此外，兩個或更多個之 R_1 至 R_4 可連接以形成環。當 R_1 至 R_4 為含有烷基鏈之基時，該烷基鏈可為含有雜原子之基所中斷。

上述式(2)中， k 和 l 各自獨立表示0至3之整數。當 k 為2

或更大時，複數個 R_7 可相同或不同。當1為2或更大時，複數個 R_8 可相同或不同。此外，兩個或更多個之 R_5 至 R_8 可連接以形成環。又，且當 R_5 至 R_8 為含有烷基鏈之基時，該烷基鏈可為含有雜原子之基所中斷。

此處，至於含雜原子之基團中的雜原子，可例示氧原子、硫原子、氮原子等。

至於含雜原子之基團係例示下列之基。



此處， R' 係例示氫原子、具有1至20個碳原子之烷基、具有6至60個碳原子之芳基及具有4至60個碳原子之單價雜環基。

上述式(1)中 R_3 和 R_4 ，及上述式(2)中 R_7 和 R_8 各自獨立表示烷基、烷氧基、烷硫基、烷基矽烷基、烷胺基、芳基、芳氧基、芳基矽烷基、芳胺基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷基矽烷基、芳基烷胺基、芳基烯基、芳基炔基、單價雜環基或氘基，而較佳為烷基及烷氧基。

烷基可為直鏈、支鏈或環狀之任一者，且通常具有約1至20個碳原子，其特定實例包含甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、異戊基、己基、環

己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、3,7-二甲基辛基、月桂基等。較佳為戊基、異戊基、己基、辛基、2-乙基己基、癸基及3,7-二甲基辛基。

烷氧基可為直鏈、支鏈或環狀之任一者，且通常具有約1至20個碳原子，且其特定實例包含甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、第三丁氧基、戊氧基、異戊氧基、己氧基、環己氧基、庚氧基、辛氧基、2-乙基己氧基、壬氧基、癸氧基、3,7-二甲基辛氧基、月桂氧基等。較佳為戊氧基、異戊氧基、己氧基、辛氧基、2-乙基己氧基、癸氧基及3,7-二甲基辛氧基。

烷硫基可為直鏈、支鏈或環狀之任一者，且通常具有約1至20個碳原子，其特定實例包含甲硫基、乙硫基、丙硫基、異丙硫基、丁硫基、異丁硫基、第三丁硫基、戊硫基、異戊硫基、己硫基、環己硫基、庚硫基、辛硫基、2-乙基己硫基、壬硫基、癸硫基、3,7-二甲基辛硫基、月桂硫基等。較佳為戊硫基、異戊硫基、己硫基、辛硫基、2-乙基己硫基、癸硫基及3,7-二甲基辛硫基。

烷基矽烷基可為直鏈、支鏈或環狀之任一者，且通常具有約1至60個碳原子，其特定實例包含甲基矽烷基、乙基矽烷基、丙基矽烷基、異丙基矽烷基、丁基矽烷基、異丁基矽烷基、第三丁基矽烷基、戊基矽烷基、異戊基矽烷基、己基矽烷基、環己基矽烷基、庚基矽烷基、辛基矽烷基、2-乙基己基矽烷基、壬基矽烷基、癸基矽烷基、3,7-二甲基辛基矽烷基、月桂基矽烷基、三甲基矽烷基、乙基二甲

基矽烷基、丙基二甲基矽烷基、異丙基二甲基矽烷基、丁基二甲基矽烷基、第三丁基二甲基矽烷基、戊基二甲基矽烷基、異戊基二甲基矽烷基、己基二甲基矽烷基、庚基二甲基矽烷基、辛基二甲基矽烷基、2-乙基己基-二甲基矽烷基、壬基二甲基矽烷基、癸基二甲基矽烷基、3,7-二甲基辛基-二甲基矽烷基、月桂基二甲基矽烷基等。較佳為戊基矽烷基、異戊基矽烷基、己基矽烷基、辛基矽烷基、2-乙基己基矽烷基、癸基矽烷基、3,7-二甲基辛基矽烷基、戊基二甲基矽烷基、異戊基二甲基矽烷基、己基二甲基矽烷基、辛基二甲基矽烷基、2-乙基己基-二甲基矽烷基、二甲基矽烷基及3,7-二甲基辛基-二甲基矽烷基。

烷基可為直鏈、支鏈或環狀之任一者，且可為單烷基或二烷基之任一者。烷基通常具有約1至40個碳原子，其特定實例包含甲烷基、二甲烷基、乙烷基、二乙烷基、丙烷基、異丙烷基、丁烷基、異丁烷基、第三丁烷基、戊烷基、異戊烷基、己烷基、環己烷基、庚烷基、辛烷基、2-乙基己烷基、壬烷基、癸烷基、3,7-二甲基辛烷基、月桂烷基等。較佳為戊烷基、異戊烷基、己烷基、辛烷基、2-乙基己烷基、癸烷基及3,7-二甲基辛烷基。

芳基通常具有約6至60個碳原子。其特定實例包含苯基、C₁₋₁₂烷氧基苯基、C₁₋₁₂烷基苯基、1-萘基、2-萘基等，較佳為C₁₋₁₂烷氧基苯基及C₁₋₁₂烷基苯基。芳基表示自芳香族烴移除一個氫原子所獲得之原子基。

芳氧基通常具有約6至60個碳原子。其特定實例包含苯

氧基、 C_{1-12} 烷氧基苯氧基、 C_{1-12} 烷基苯氧基、1-萘氧基、2-萘氧基等。較佳為 C_{1-12} 烷氧基苯氧基及 C_{1-12} 烷基苯氧基。

芳基矽烷基通常具有約6至60個碳原子。其特定實例包含苯基矽烷基、 C_{1-12} 烷氧基苯基矽烷基、 C_{1-12} 烷基苯基矽烷基、1-萘基矽烷基、2-萘基矽烷基、二甲基苯基矽烷基等。較佳為 C_{1-12} 烷氧基苯基矽烷基及 C_{1-12} 烷基苯基矽烷基。

芳胺基通常具有約6至60個碳原子。其特定實例包含苯胺基、二苯胺基、 C_{1-12} 烷氧基苯胺基、二(C_{1-12} 烷氧基苯基)胺基、二(C_{1-12} 烷基苯基)胺基、1-萘胺基、2-萘胺基等。較佳為 C_{1-12} 烷基苯胺基及二(C_{1-12} 烷基苯基)胺基。

芳基烷基通常具有約7至60個碳原子。其特定實例包含苯基- C_{1-12} 烷基、 C_{1-12} 烷氧基苯基- C_{1-12} 烷基、 C_{1-12} 烷基苯基- C_{1-12} 烷基、1-萘基- C_{1-12} 烷基、2-萘基- C_{1-12} 烷基等。較佳為 C_{1-12} 烷氧基苯基- C_{1-12} 烷基及 C_{1-12} 烷基苯基- C_{1-12} 烷基。

芳基烷氧基通常具有約7至60個碳原子。其特定實例包含苯基- C_{1-12} 烷氧基、 C_{1-12} 烷氧基苯基- C_{1-12} 烷氧基、 C_{1-12} 烷基苯基- C_{1-12} 烷氧基、1-萘基- C_{1-12} 烷氧基、2-萘基- C_{1-12} 烷氧基等。較佳為 C_{1-12} 烷氧基苯基- C_{1-12} 烷氧基及 C_{1-12} 烷基苯基- C_{1-12} 烷氧基。

芳基烷基矽烷基通常具有約7至60個碳原子。其特定實例包含苯基- C_{1-12} 烷基矽烷基、 C_{1-12} 烷氧基苯基- C_{1-12} 烷基矽烷基、 C_{1-12} 烷基苯基- C_{1-12} 烷基矽烷基、1-萘基- C_{1-12} 烷基矽烷基、2-萘基- C_{1-12} 烷基矽烷基、苯基- C_{1-12} 烷基二甲基矽烷基等。較佳為 C_{1-12} 烷氧基苯基- C_{1-12} 烷基矽烷基及 C_{1-12} 烷

基苯基- C_{1-12} 烷基矽烷基。

芳基烷基通常具有約7至60個碳原子。其特定實例包含苯基- C_{1-12} 烷基、 C_{1-12} 烷氧基苯基- C_{1-12} 烷基、 C_{1-12} 烷基苯基- C_{1-12} 烷基、二(C_{1-12} 烷氧基苯基- C_{1-12} 烷基)胺基、二(C_{1-12} 烷基苯基- C_{1-12} 烷基)胺基、1-萘基- C_{1-12} 烷基、2-萘基- C_{1-12} 烷基等。較佳為 C_{1-12} 烷基苯基- C_{1-12} 烷基及二(C_{1-12} 烷基苯基- C_{1-12} 烷基)胺基。

芳基烯基通常具有約8至60個碳原子。其特定實例包含苯基- C_{2-12} 烯基、 C_{1-12} 烷氧基苯基- C_{2-12} 烯基、 C_{1-12} 烷基苯基- C_{2-12} 烯基、1-萘基- C_{2-12} 烯基、2-萘基- C_{2-12} 烯基等。較佳為 C_{1-12} 烷氧基苯基- C_{2-12} 烯基及 C_{1-12} 烷基苯基- C_{2-12} 烯基。

芳基炔基通常具有約8至60個碳原子。其特定實例包含苯基- C_{2-12} 炔基、 C_{1-12} 烷氧基苯基- C_{2-12} 炔基、 C_{1-12} 烷基苯基- C_{2-12} 炔基、1-萘基- C_{2-12} 炔基、2-萘基- C_{2-12} 炔基等。較佳為 C_{1-12} 烷氧基苯基- C_{2-12} 炔基及 C_{1-12} 烷基苯基- C_{2-12} 炔基。

單價雜環基通常具有約4至60個碳原子。其特定實例包含噻噁基、 C_{1-12} 烷基噻噁基、吡咯基、呋喃基、吡啶基、 C_{1-12} 烷基吡啶基等。較佳為噻噁基、 C_{1-12} 烷基噻噁基、吡啶基及 C_{1-12} 烷基吡啶基。單價雜環基表示自雜環化合物移除一個氫原子所獲得之原子基。

上述式(3)所示之重複單元中 Ar_1 為芳撐基或二價雜環基。

芳撐基為自芳香族烴移除兩個氫原子所獲得之原子基。芳香族烴包含具有稠合環者以及具有兩個或更多個經

由如直接鍵結或乙烯撐基等基團鍵結之獨立苯環或稠合環者。芳撐基通常具有約6至60個碳原子。其特定實例包含苯撐基、聯苯撐基、三苯撐基、蔡二基、蒽二基、菲二基、戊搭烯二基、茚二基、庚搭烯二基、苯并二茚二基、三苯撐二基、聯蔡基二基、苯基蔡二基、芪二基、3,3'-烷氧基芪二基等。此處，取代基中的碳原子不算是苯撐基的碳原子。

二價雜環基表示自雜環化合物移除兩個氫原子所獲得之原子基，且通常具有約4至60個碳原子。其特定實例包含呋喃二基、噻吩撐基、芴二基、吡啶二基、喹啉二基、喹喔啉二基等。此處，取代基中的碳原子不算是二價雜環基的碳原子。雜環化合物表示具有環狀結構之有機化合物，其中在該環狀結構中除了碳原子以外，還含有至少一個雜原子如氧、硫、氮、磷、硼等作為元素者。

式(3)中 Ar_1 可具有取代基，例如烷基、烷氧基、烷硫基、烷基矽烷基、烷基胺基、芳基、芳氧基、芳基矽烷基、芳胺基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷基矽烷基、芳基烷胺基、芳基烯基及芳基炔基。

本發明之共聚物[1]中，較佳為上述式(1)所示之重複單元的式量小於上述式(2)所示之重複單元的式量。此處，重複單元的式量表示原子量乘以重複單元之化學式中各元素之原子數的總和。

當共聚物中上述式(1)、(2)和(3)所示之重複單元的總量太小時，例如裝置之亮度或壽命的特性可能無法符合要

求。因此，以相當於共聚物中所含之全部重複單元之莫耳%計，式(1)、(2)和(3)所示之重複單元的總和較適合為50莫耳%或更多。而較佳為60莫耳%或更多，更佳為70莫耳%或更多，又更佳為80莫耳%或更多，特佳為90莫耳%或更多，及最佳為100莫耳%。

以相當於式(1)和(2)所示之重複單元的總和之莫耳%計，式(1)所示之重複單元較佳為10至90莫耳%，更佳為10至70莫耳%，又更佳為10至40莫耳%，再更佳為20至30莫耳%。此外，以相當於式(1)、(2)和(3)所示之重複單元的總和之莫耳%計，式(3)所示之重複單元總和較佳為10莫耳%或更多，更佳為20莫耳%或更多。

本發明之共聚物[2]分別包含一種或更多種上述式(1)和(2)所示之重複單元；以式(1)和(2)所示之重複單元的莫耳總和計，式(1)所示之重複單元為10至40%，較佳為20至30莫耳%；式(1)所示之重複單元的式量小於式(2)所示之重複單元的式量；且其聚苯乙烯折合數目平均分子量為 10^3 至 10^8 。當式(1)所示之重複單元在上述範圍之外時，使用此共聚物之聚合物LED具有不夠良好的特性，如亮度、壽命等。

當共聚物中式(1)和(2)所示之重複單元總量太小時，由此共聚物所製得之裝置的特性，如亮度和壽命可能無法符合要求。因此，以相當於共聚物中全部的重複單元之莫耳%計，式(1)和(2)所示之重複單元的總和較佳為50莫耳%或更多，更佳為60莫耳%或更多，又更佳為70莫耳%或更多，

再更佳為80莫耳%或更多，特佳為90莫耳%或更多，及最佳為100莫耳%。

在本發明之共聚物[2]中，以溶解度觀點來看，下列所定義之 $\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ 較佳為0.35。

本發明之共聚物[3]具有 10^3 至 10^8 之聚苯乙烯折合數目平均分子量，且在固態顯示螢光，其中，由 $T_{1\rho}H$ 之最大值和 $T_{1\rho}H$ 之最小值間的差值除以 $T_{1\rho}H$ 的平均值($\langle T_{1\rho}H \rangle$)所獲得的值($\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$)為0.35或更小；此處，質子在自旋鎖定磁場中的鬆弛時間($T_{1\rho}H$)係共聚物膜環繞固態核磁共振中之魔角高速旋轉時，由 ^{13}C 核磁共振所測得。

$\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ 較佳為0.3或更小，且更佳為0.15或更小。當 $\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ 在上述範圍時，此共聚物在有機溶劑中的溶解度非常良好。

$\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ 可依下述方法獲得。

作為測量用試樣的共聚物膜可以利用一般方法，例如將確定量的共聚物溶於溶劑中，藉由如澆鑄法、旋轉塗覆法、條棒塗覆法、浸漬塗覆法等方法形成膜，而加以製作。至於溶劑，係例示而不限於苯、甲苯、二甲苯、氯仿、二氯甲烷、四氯化碳、環己烷、己烷、二乙醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、丙酮、甲基乙基酮、環己酮、乙酸甲酯及乙酸乙酯。在測量之前將用於形成膜之溶劑移除。此膜之膜厚度通常約為數微米至數十微米。

將上述方法所製得的膜放入試樣管中，以每秒5000至15000周及自旋鎖定方式環繞魔角(旋轉軸向靜磁場傾斜

54.7°)旋轉之質子照射90°脈衝。將質子核進行0秒鐘(自旋鎖定時間)的自旋鎖定之後,使該質子核在自旋鎖定磁場中鬆弛,藉由交叉極化法將磁化作用移至 ^{13}C 原子核,並觀察 ^{13}C 之波峰強度。利用波峰強度對0作圖,而得到 ^{13}C 波峰數之 $T_{1\rho}\text{H}$ 。

磁場強度通常使用2特斯拉(teslas)至20特斯拉,較佳為4特斯拉至10特斯拉。對於 $T_{1\rho}\text{H}$ 的量測而言,係將自旋鎖定時間設定為非常短的時間,大約以10微秒作為起始值,並且包括必須依照 $T_{1\rho}\text{H}$ 的分布改變0值以測量5點或更多點,較佳為10至15點。

再者,較好為進行符合要求的積分以得到具有很少雜訊的良好光譜。以防止固態改變的觀點來看,測量溫度較好設定為低於該膜之玻璃轉移溫度的溫度,而且由於 $T_{1\rho}\text{H}$ 隨溫度改變,因此測量溫度較佳為固定不變。

對於 $T_{1\rho}\text{H}$ 之計算而言, ^{13}C 的波峰強度必須大於雜訊等級,而且光譜基線對於雜訊而言係足夠平滑。至於測定雜訊等級的方法,可使用一般的方法,而較佳係使用算出的 $T_{1\rho}\text{H}$ 所計算之理論鬆弛曲線和實際觀測值之間差距的均方值。至於 $T_{1\rho}\text{H}$,在根據上述方法所得到的雜訊等級時,必須只能採用 ^{13}C 波峰強度在自旋鎖定時間之起始值時為雜訊等級的8倍或更多倍之波峰所得到的 $T_{1\rho}\text{H}$ 作為 $\Delta T_{1\rho}\text{H}/<T_{1\rho}\text{H}>$ 之計算。當使用其他已知的雜訊等級計算方法時,必須根據使用理論鬆弛曲線和實際觀測值之間差距的均方值作為雜訊等級的情形而僅採用比雜訊等級夠大的波峰所

得到的 $T_{1\rho}H$ 作為 $\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ 之計算。此外，當可用的波峰數目小於5時，無法進行 $\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ 之計算，必須藉由例如增加積分次數的方法，以增加可用的波峰數目。使用如上述所得 $T_{1\rho}H$ 之最大值、最小值和平均值，可利用下式計算 $\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ 。

$$\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle = [(T_{1\rho}H \text{ 的最大值}) - (T_{1\rho}H \text{ 的最小值})] / (T_{1\rho}H \text{ 的平均值})$$

至於共聚物，係例示聚芴型共聚物、聚芳撐型共聚物、聚芳撐乙烯撐型共聚物、聚芪型共聚物、聚芪型乙烯撐型共聚物、聚吡啶二基型共聚物、烷氧基聚噻吩型共聚物等，其條件為 $\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ 在上述數值範圍內。較佳為聚芴型共聚物、聚芳撐型共聚物、聚芳撐乙烯撐型共聚物、聚芪型共聚物、聚芪乙烯撐共聚物。特佳為聚芴型共聚物。

至於獲得具有上述數值之 $\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ 之共聚物的方法，係例示以於聚合溶液中之溶解度或獨立的聚合速率彼此非常類似的單體進行共聚合的方法；調整各單體進料至聚合液或獨立進料的方法；控制催化劑用量/聚合溫度，使共聚物具有單一之分子量分布曲線的方法；在比溶劑沸點低10°C的溫度下，使用與所欲共聚合之單體之溶解度相似之溶劑的方法；使用具有50ppm或更低含水量之溶劑作為聚合溶劑的方法；將聚合溫度設定為比溶劑沸點低10°C之溫度的方法；藉由氮氣置換內部系統使氧濃度降低至0.1%以下的方法；藉由無規共聚合之共聚合法；使用零價鎳錯合物作為聚合催化劑的方法；使具有相同或類似種類

之取代基之單體共聚合的方法；使具有相同數目取代基之單體共聚合的方法；使符合以下條件之單體共聚合的方法，取代基的碳原子數目相同，或（比另一個取代基具有更多碳原子之取代基中的碳原子數目） $< 2 \times$ （具有較少碳原子之取代基中的碳原子數目）。

本發明之共聚物[1]、[2]和[3]具有 10^3 至 10^8 之聚苯乙烯折合數目平均分子量且其重複結構的總數也會隨其重複結構或比例而改變。當重複結構的總數太小時，使用該結構之裝置會趨向有不良的特性，如亮度及壽命。當總數太大時，該膜形成性質會有變差的傾向。重複結構的總數較佳為20至10000，更佳為30至10000，及特佳為50至5000。

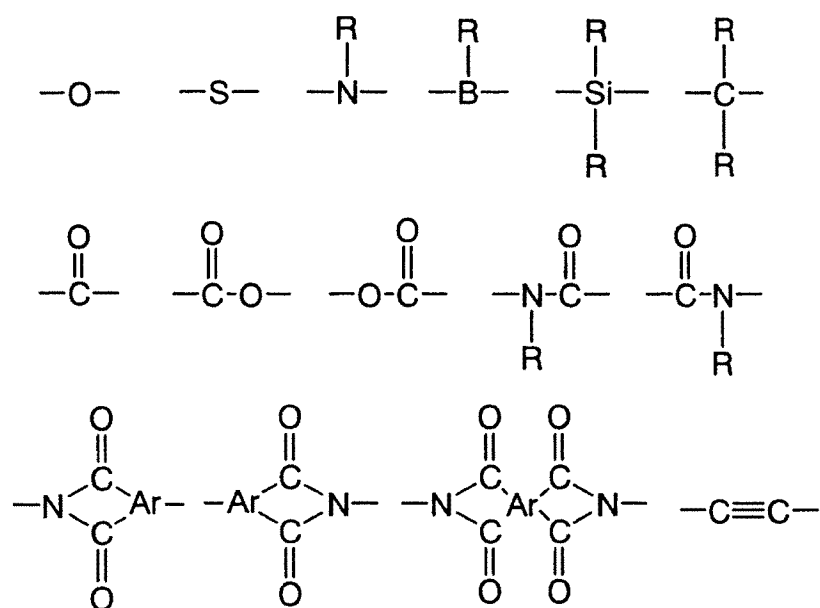
再者，由於當可聚合基殘留成為共聚物之末端基時，可能會降低裝置之發光特性及壽命，因此本發明共聚物[1]、[2]和[3]之末端基可用安定基予以保護。較佳為具有連續至主鏈共軛結構之共軛鍵者，例示有經由乙烯撐基連接至芳基或雜環化合物基之結構。具體而言，例示有日本專利申請案第9-45478號中所揭露化學式10所示之取代基。

本發明之共聚物[1]、[2]和[3]亦可為無規、嵌段或接枝共聚物，或具有其中間體結構之聚合物，例如，具有封阻性質之無規共聚物。又，該共聚物也包含在主鏈上具有分支者及具有三或更多個末端部分和登多物(dendolimer)者。

由溶解度與玻璃轉移溫度的觀點來看，本發明之共聚物較佳為無規共聚物。無規共聚物定義為各種單體分子在

聚合物主鏈上任意排列之共聚物(McGraw-Hill, Dictionary of Scientific and Technical Terms, 3rd Edition)。例如，當3種單體A、B和C聚合時，認為會產生A-A、A-B、A-C、B-B、B-C、C-C之6種序列。

在不使螢光性質及電荷傳送性質劣化的範圍內，本發明之共聚物[1]、[2]和[3]可含有式(1)、式(2)或式(3)所示之重複單元以外的重複單元。再者，且式(1)、式(2)或式(3)所示之重複單元及其他重複單元可與非共軛單元連接。此非共軛部份可包含於重複單元中。至於連接結構，係例示以下所示之基者、以下所示之基與乙烯撐基之組合者、以下所示之基之兩個或更多個之組合者。此處，R係氫原子、具有1至20個碳原子之烷基、具有6至60個碳原子之芳基，或具有4至60個碳原子之雜環基。Ar表示具有6至60個碳原子之烴基。



至於本發明之共聚物的良好溶劑，係例示氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷、四氫呋喃、甲苯、二甲苯、均三甲苯、

蔡滿、蔡烷、正丁基苯等。雖然濃度視共聚物之結構及分子量而定，但共聚物通常可以0.1重量%或更高的濃度溶解於這些溶劑中。

至於本發明之共聚物的玻璃轉移溫度，較佳為越高越好。玻璃轉移溫度低時，此共聚物會有容易變質的傾向。因此，玻璃轉移溫度較佳為高於50°C，更佳為高於80°C，又更佳為高於100°C，且特佳為高於150°C。

再者，由於係利用自薄膜發光之故，因此本發明之共聚物適合使用於固態下顯示螢光者。

至於本發明之共聚物[1]、[2]和[3]的合成方法，係例如藉由鈴木偶合反應由對應單體聚合的方法(Chem. Rev. volume 95, page 2457 (1995))；藉由格里納反應的聚合方法；藉由山本聚合法的聚合方法(Prog. Polym. Sci. volume 17, pages 1153-1205 (1992))；藉由氧化劑如FeCl₃等的聚合方法；電化學氧化聚合法，具有適合釋放基之中間體聚合物的分解方法等。至於無規聚合法(可產生無規共聚物的方法)，係例示山本聚合法、藉由格里納反應的聚合方法、藉由氧化劑如FeCl₃等的聚合方法、電化學氧化聚合法。其中，係以山本聚合法聚合為特佳。

在山本聚合法中，通常使用零價鎳錯合物，並且在醚溶劑(如四氫呋喃、1,4-二噁烷)或芳香族烴溶劑(如甲苯)中使鹵化物反應。至於零價鎳錯合物，係例示雙(1,5-環辛二烯)鎳(0)、(乙烯)雙(三苯基膦)鎳(0)、肆(三苯基膦)鎳等，較佳為雙(1,5-環辛二烯)鎳(0)。

此種情形下，由增進產率與聚合物量聚合的觀點來看，係以添加中性配位基為較佳。

中性配位基為不具有陰離子也沒有陽離子之配位基，例示有：含氮配位基，例如2,2'-聯二吡啶、1,10-菲繞啉基、甲撐二嘔啞啉和N,N'-四甲基乙二胺；三級磷配位基，例如三苯基磷、三甲苯基磷、三丁基磷和三苯氧基磷等。由用途廣泛及價廉的觀點來看，以含氮配位基為較佳，並且由高反應性及高產率的觀點來看，係以2,2'-聯二吡啶為特佳。

當使用中性配位基時，由反應產率及成本的觀點來看，以該零價鎳錯合物計，其用量較佳約為0.5至10莫耳，更佳為0.8至1.5莫耳，又更佳為0.9至1.1莫耳。

特定言之，為了增加聚合物的分子量，係以在含有雙(1,5-環辛二烯)鎳(0)的系統中添加2,2'-聯二吡啶作為中性配位基的系統為較佳。

零價鎳錯合物的用量並無特別限制，只要不會抑制聚合反應即可。

當用量太少時，分子量趨向變小，而當用量太大時，後處理則容易變得複雜。

因此，以1莫耳的單體計，該用量較佳為0.1至10莫耳，更佳為1至5莫耳，且又更佳為2至3.5莫耳。

當使用本發明之共聚物作為聚合物LED之發光材料時，發光性質受其純度影響，因此，較佳在聚合前先藉由如蒸餾、昇華純化、再結晶等方法純化單體，再者，較佳

在合成之後進行如再沈澱純化、色層分離等純化處理。此外，本發明之共聚物不僅可作為發光材料，亦可作為有機半導體材料、光學材料，及藉由摻雜作為導電材料。

以下將說明本發明之聚合物組成物。

本發明之聚合物組成物[4]包含具有103至108之聚苯乙烯折合數目平均分子量且在固態顯示螢光之聚合物，及本發明之共聚物[1]及/或[2]。任何能增進溶劑中溶解度、玻璃轉移溫度、及裝置特性，如壽命、亮度等的聚合物均可使用作為此聚合物。特定言之，至於此聚合物化合物，係例示彼等見述於日本專利申請案第2001-247861號、日本專利申請案第2001-507511號、日本專利申請案第2001-504533號、日本專利申請案第2001-278958號、日本專利申請案第2001-261796號、日本專利申請案第2001-226469號和日本專利第3161058號者。至於此聚合物化合物之種類，係例示聚芴型化合物、聚芴型共聚物、聚芳撐型化合物、聚芳撐型共聚物、聚芳撐乙烯撐型化合物、聚芳撐乙烯撐型共聚物、聚芪型化合物、聚芪型共聚物、聚芪型乙烯撐型化合物、聚芪型乙烯撐型共聚物、聚吡啶二基型化合物、聚吡啶二基型共聚物、烷氧基聚噻吩型化合物、烷氧基聚噻吩型共聚物等。較佳為聚芴型共聚物、聚芳撐型共聚物、聚芳撐乙烯撐型共聚物、聚芪型共聚物、聚芪乙烯撐共聚物。

混合比例並無特別限制，只要能增進溶劑中溶解度、玻璃轉移溫度及裝置特性，如壽命、亮度等即可。

以全部之聚合物組成物計，本發明之共聚物[1]及/或[2]的比例較佳為40至95重量%，更佳為50至80重量%，最佳為65至75重量%。

其中，以具有下述之 $\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ 為0.35或更小者為較佳。

本發明之聚合物組成物[5]包含本發明之共聚物[1]和本發明之共聚物[2]。因此，該聚合物組成物能增進溶劑中溶解度、玻璃轉移溫度及裝置特性，如壽命、亮度等。在本發明之共聚物[1]和共聚物[2]中，式(1)之重複單元和式(2)之重複單元可彼此相同或不同。其中，較佳為具有下列 $\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ 為0.35或更小者。

本發明之聚合物組成物[6]包含兩種或更多種具有 10^3 至 10^8 之聚苯乙烯折合數目平均分子量且在固態顯示螢光之聚合化合物。而 $T_{1\rho}H$ 係於聚合物組成物膜環繞固態核磁共振中之魔角高速旋轉時，由 ^{13}C 核磁共振所測得。 $\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ 為0.35或更小。

$\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ 較佳為0.30或更小，更佳為0.15或更小。

當 $\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ 在上述範圍之外時，使用該聚合物組成物所得到的膜可能會變為混濁。

使用聚合物組成物以代替上述本發明中 $\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ 之共聚物[3]可獲得 $\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ 。

至於聚合化合物，係例示聚芴型化合物、聚芴型共聚物、聚芳撐型化合物、聚芳撐型共聚物、聚芳撐乙烯撐型

化合物、聚芳撐乙烯撐型共聚物、聚芪型化合物、聚芪型共聚物、聚芪型乙烯撐型化合物、聚芪型乙烯撐型共聚物、聚吡啶二基型化合物、聚吡啶二基型共聚物、烷氧基聚噻吩型化合物、烷氧基聚噻吩型共聚物等。較佳為聚芴型共聚物、聚芳撐型共聚物、聚芳撐乙烯撐型共聚物、聚芪型共聚物及聚芪乙烯撐共聚物。

至於可由下列兩種或更多種方法而獲得具有上述數值範圍之聚合物組成物的方法，係例示有：混合具有相似之分子量分布之聚合化合物的方法；混合具有相似之單體結構之聚合化合物的方法；混合具有相同或類似種類之取代基之聚合化合物的方法；使用能以高溶解度溶解聚合化合物之溶劑的混合方法；攪拌混合法；混合重量平均分子量的差值為大約 1.0×10^5 或更小之聚合化合物的方法；混合聚合化合物，使得用於混合之各聚合化合物的最大重量平均分子量不超過其最小重量平均分子量一百倍的方法。根據所要混合的聚合化合物而適當地選擇方法。

其次，說明本發明之聚合物LED。本發明之聚合物LED為聚合物發光二極體，具有在由陽極與陰極所組成之電極間存在至少一發光層，而本發明之共聚物或聚合物組成物係包含在發光層中。

至於本發明之聚合物LED，可列出具有設置在陰極與發光層間之電子傳送層之聚合物LED，具有設置在陽極與發光層間之電洞傳送層之聚合物LED，具有設置在陰極與發光層間之電子傳送層並具有設置在陽極與發光層間之電洞傳送

層之聚合物LED。

至於本發明之聚合物LED，也包括在鄰近於電極處具有一層包含設置在至少一電極與發光層間之導電聚合物的聚合物LED；以及在鄰近於電極處具有設置在至少一電極與發光層間之2nm或更小厚度之絕緣層的聚合物LED。

例如，可特定地例示下述結構a)至d)。

a) 陽極/發光層/陰極

b) 陽極/電洞傳送層/發光層/陰極

c) 陽極/發光層/電子傳送層/陰極

d) 陽極/電洞傳送層/發光層/電子傳送層/陰極

(其中，"/"表示相鄰之層合層。後文所述者相同)。

本文，發光層為具有發光功能之層，電洞傳送層為具有傳送電洞功能之層，電子傳送層為具有傳送電子功能之層。本文，電子傳送層及電洞傳送層通稱為電荷傳送層。發光層、電洞傳送層及電子傳送層亦可各自獨立地使用於兩層或更多層中。

設置在鄰近於電極之電荷傳送層中，具有增進自電極之電荷注入效率之功能及具有降低裝置之驅動電壓之功效者，一般而言有時特別稱為電荷注入層(電洞注入層、電子注入層)。

為了提昇與電極的黏附性並增進自電極之電荷注入，亦可在鄰近於電極處形成上述之電荷注入層或具有2nm或更小厚度之絕緣層，進而為了提昇界面的黏附性，防止混合等，亦可在電荷傳送層與發光層的界面中插置薄緩衝層。

層合之層的順序和數目及各層的厚度可予以適當地應用但需同時考慮到裝置的發光效率及壽命。

本發明中，至於形成具有電荷注入層(電子注入層、電洞注入層)之聚合物LED，可列出具有鄰近於陰極所設置之電荷注入層之聚合物LED及具有鄰近於陽極所設置之電荷注入層之聚合物LED。

例如，可特定地例示下述結構e)至p)。

e) 陽極/電荷注入層/發光層/陰極

f) 陽極/發光層/電荷注入層/陰極

g) 陽極/電荷注入層/發光層/電荷注入層/陰極

h) 陽極/電荷注入層/電洞傳送層/發光層/陰極

i) 陽極/電洞傳送層/發光層/電荷注入層/陰極

j) 陽極/電荷注入層/電洞傳送層/發光層/電荷注入層/陰極

k) 陽極/電荷注入層/發光層/電子傳送層/陰極

l) 陽極/發光層/電子傳送層/電荷注入層/陰極

m) 陽極/電荷注入層/發光層/電子傳送層/電荷注入層/陰極

n) 陽極/電荷注入層/電洞傳送層/發光層/電子傳送層/陰極

o) 陽極/電洞傳送層/發光層/電子傳送層/電荷注入層/陰極

p) 陽極/電荷注入層/電洞傳送層/發光層/電子傳送層/電荷注入層/陰極

至於電荷注入層的特定實例，可例示含有導電聚合物之層，設置在陽極與電洞傳送層間且包含具有介於陽極材料之電離電勢與電洞傳送層中所含之電洞傳送材料之電離電勢間之電離電勢之材料之層等，設置在陰極與電子傳送層間且包含具有介於陰極材料之電子親和力與電子傳送層中所含之電子傳送材料之電子親和力間之電子親和力之材料之層等。

當上述之電荷注入層為含有導電聚合物之層時，導電聚合物的導電率較佳為 10^{-5} S/cm或更大且 10^3 S/cm或更小，而且為了降低發光畫素(pixel)間的漏電流，更佳為 10^{-5} S/cm或更大且 10^2 S/cm或更小，又更佳為 10^{-5} S/cm或更大且 10^1 S/cm或更小。

通常，為了提供 10^{-5} S/cm或更大且 10^3 S/cm或更小之導電聚合物的導電率，係將適當量之離子摻雜至導電聚合物中。

關於摻雜之離子的種類，在電洞注入層中使用陰離子而在電子注入層中使用陽離子。至於陰離子的實例，可例示聚苯乙烯磺酸根、烷基苯磺酸根、樟腦磺酸根等，至於陽離子的實例，可例示鋰離子、鈉離子、鉀離子、四丁基銨離子等。

電荷注入層的厚度係例如，1nm至100nm，較佳為2nm至50nm。

使用於電荷注入層之材料可鑑於與電極及相鄰層之材料的關係而加以適當地選擇，可例示有導電聚合物如聚苯

胺及其衍生物、聚噻吩及其衍生物、聚吡咯及其衍生物、聚(苯撐乙烯撐)及其衍生物、聚(噻噁撐乙烯撐)及其衍生物、聚噻啉及其衍生物、聚噻喔啉及其衍生物，在主鏈或側鏈中含有芳香族胺結構之聚合物等，及金屬酞菁(銅酞菁等)、碳等。

具有2nm或更小厚度之絕緣層具有使電荷注入容易的功能。至於上述絕緣層的材料，可列出金屬氟化物、金屬氧化物、有機絕緣材料等。至於具有厚度為2nm或更小之絕緣層之聚合物LED，可列出具有相鄰於陰極處形成厚度為2nm或更小之絕緣層之聚合物LED，及具有相鄰於陽極處形成厚度為2nm或更小之絕緣層之聚合物LED。

特定言之，可列出如以下結構q)至ab)。

q) 陽極/具有2nm或更小厚度之絕緣層/發光層/陰極

r) 陽極/發光層/具有2nm或更小厚度之絕緣層/陰極

s) 陽極/具有2nm或更小厚度之絕緣層/發光層/具有2nm或更小厚度之絕緣層/陰極

t) 陽極/具有2nm或更小厚度之絕緣層/電洞傳送層/發光層/陰極

u) 陽極/電洞傳送層/發光層/具有2nm或更小厚度之絕緣層/陰極

v) 陽極/具有2nm或更小厚度之絕緣層/電洞傳送層/發光層/具有2nm或更小厚度之絕緣層/陰極

w) 陽極/具有2nm或更小厚度之絕緣層/發光層/電子傳送層/陰極

x) 陽極/發光層/電子傳送層/具有2nm或更小厚度之絕緣層/陰極

y) 陽極/具有2nm或更小厚度之絕緣層/發光層/電子傳送層/具有2nm或更小厚度之絕緣層/陰極

z) 陽極/具有2nm或更小厚度之絕緣層/電洞傳送層/發光層/電子傳送層/陰極

aa) 陽極/電洞傳送層/發光層/電子傳送層/具有2nm或更小厚度之絕緣層/陰極

ab) 陽極/具有2nm或更小厚度之絕緣層/電洞傳送層/發光層/電子傳送層/具有2nm或更小厚度之絕緣層/陰極

在聚合物LED製造上，當由使用該等可溶於有機溶劑之聚合螢光物質之溶液形成膜時，在塗覆此溶液後只需要藉由乾燥移除溶劑，而且即使在混合電荷傳送材料與發光材料時，也可應用相同方法，以致於在製造上極為有利。至於由溶液形成膜的方法，可使用塗覆法如旋轉塗覆法、澆鑄法、微照相凹版塗覆法、照相凹版塗覆法、條棒塗覆法、滾筒塗覆法、線棒塗覆法、浸漬塗覆法、噴霧塗覆法、網版印刷法、柔版印刷法、平版印刷法、噴墨印刷法等。

關於發光層的厚度，最佳值視所使用的材料而不同，且可予以適當地選擇使得驅動電壓及發光效率成為最佳值，例如，厚度為1nm至1 μ m，較佳為2nm至500nm，又更佳為5nm至200nm。

本發明之聚合物LED中，發光層中亦可混合上述聚合螢光物質以外之發光材料。再者，本發明之聚合物LED中，含

有上述聚合螢光物質以外之發光材料之發光層亦可與含有上述聚合螢光物質之發光層層合。

可使用已知材料作為發光材料。在具有較低分子量之化合物中，可使用例如蔡衍生物、蒽或其衍生物、茈或其衍生物；染料如聚甲川染料、咕噸染料、香豆素染料、喹啉藍染料；8-羥基喹啉或其衍生物之金屬錯合物、芳香族胺、四苯基環戊烷或其衍生物、或四苯基丁二烯或其衍生物等。

特定言之，例如，可使用已知化合物如見述於日本專利申請案第57-51781號、第59-195393號等者。

當本發明之聚合物LED具有電洞傳送層時，使用作為電洞傳送材料者，可例示聚乙炔基吡啶或其衍生物、聚矽烷或其衍生物、在側鏈或主鏈中具有芳香族胺之聚矽氧烷衍生物、吡啶衍生物、芳基胺衍生物、芪衍生物、三苯基二胺衍生物、聚苯胺或其衍生物、聚噻吩或其衍生物、聚吡咯或其衍生物、聚(對-苯撐乙烯撐)或其衍生物、聚(2,5-噻吩撐乙烯撐)或其衍生物等。

電洞傳送材料的特定實例包含見述於日本專利申請案第63-70257號、第63-175860號、第2-135359號、第2-135361號、第2-209988號、第3-37992號及第3-152184號者。

其中，至於使用於電洞傳送層中之電洞傳送材料，較佳為聚合物電洞傳送材料如聚乙炔基吡啶或其衍生物、聚矽烷或其衍生物、在側鏈或主鏈中具有芳香族胺化合物基之聚矽氧烷衍生物、聚苯胺或其衍生物、聚噻吩或其衍生物

物、聚(對-苯撐乙烯撐)或其衍生物、聚(2,5-噻噁撐乙烯撐)或其衍生物等，又更佳為聚乙炔基吡啶或其衍生物、聚矽烷或其衍生物及在側鏈或主鏈中具有芳香族胺化合物基之聚矽氧烷衍生物。在具有較低分子量之電洞傳送材料的情形下，其較佳分散於所使用之聚合物黏合劑中。

聚乙炔基吡啶或其衍生物係藉由，例如，從乙炔基單體之陽離子聚合反應或自由基聚合反應所獲得者。

至於聚矽烷或其衍生物，可例示見述於Chem. Rev., 89, 1359 (1989)及英國專利第2300196號公開說明書等之化合物。關於合成，可使用見述於其中之方法，且特別適合使用Kipping法。

至於聚矽氧烷或其衍生物，係在側鏈或主鏈中具有較低分子量之上述電洞傳送材料之結構者，此乃由於矽氧烷骨架結構具有不良的電洞傳送性質之故。尤其，可例示在側鏈或主鏈中具有電洞傳送性質之芳香族胺者。

電洞傳送層的形成方法並無限制，在具有較低分子量之電洞傳送層的情形下，可例示由含有聚合物黏合劑之混合溶液形成層之方法。在聚合物電洞傳送材料之情形下，可例示由溶液形成層之方法。

由溶液形成膜所使用之溶劑並無特別限制，只要其可溶解電洞傳送材料即可。至於溶劑，可例示氯溶劑如氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷等，醚溶劑如四氫呋喃等，芳香族烴溶劑如甲苯、二甲苯等，酮溶劑如丙酮、甲基乙基酮等，及酯溶劑如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙基溶纖素乙酸酯等。

至於由溶液形成膜的方法，可使用自溶液之塗覆法如旋轉塗覆法、澆鑄法、微照相凹版塗覆法、照相凹版塗覆法、條棒塗覆法、滾筒塗覆法、線棒塗覆法、浸漬塗覆法、噴霧塗覆法、網版印刷法、柔版印刷法、平版印刷法、噴墨印刷法等。

混合之聚合物黏合劑較佳為不會極端地干擾電荷傳送者，且適合使用不具有強烈之可見光吸收性者。至於此種聚合物黏合劑，可例示聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚(丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚苯乙烯、聚(氯乙烯)、聚矽氧烷等。

關於電洞傳送層的厚度，最佳值視所使用之材料而不同，且可予以適當地選擇使得驅動電壓及發光效率成為最佳值，且厚度至少需為不產生針孔者，而太大厚度亦不佳，此乃由於裝置的驅動電壓增加之故。因此，電洞傳送層的厚度例如為，1nm至1 μ m，較佳為2nm至500nm，更佳為5nm至200nm。

當本發明之聚合物LED具有電子傳送層時，可使用已知化合物作為電子傳送材料，且可例示噁二唑衍生物、蒽醌二甲烷或其衍生物、苯醌或其衍生物、萘醌或其衍生物、蒽醌或其衍生物、四氫基蒽醌二甲烷或其衍生物、芴酮衍生物、二苯基二氫基乙烯或其衍生物、聯對苯醌衍生物，或8-羥基喹啉或其衍生物的金屬錯合物、聚喹啉及其衍生物、聚喹喔啉及其衍生物、聚芴或其衍生物等。

特定言之，可例示那些見述於日本專利申請案第

63-70257號、第63-175860號、第2-135359號、第2-135361號、第2-209988號、第3-37992號及第3-152184號者。

其中，較佳為噁二唑衍生物、苯醌或其衍生物、蒽醌或其衍生物，或8-羥基喹啉或其衍生物的金屬錯合物、聚喹啉及其衍生物、聚喹喔啉及其衍生物、聚芴或其衍生物，又更佳為2-(4-聯苯基)-5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑、苯醌、蒽醌、參(8-喹啉酚)鋁及聚喹啉。

電子傳送層的形成方法並無特別限制，在具有較低分子量之電子傳送材料之情形下，可例示自粉末之蒸氣沈積法，或自溶液或熔融狀態之膜形成法，及在聚合物電子傳送材料之情形下，可分別例示自溶液或熔融狀態之膜形成法。

自溶液形成膜中所使用的溶劑並無特別限制，只要其可溶解電子傳送材料及/或聚合物黏合劑即可。至於溶劑，可例示氯溶劑如氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷等，醚溶劑如四氫呋喃等，芳香族烴溶劑如甲苯、二甲苯等，酮溶劑如丙酮、甲基乙基酮等，及酯溶劑如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙基溶纖素乙酸酯等。

至於自溶液或熔融狀態形成膜之方法，可使用塗覆法如旋轉塗覆法、澆鑄法、微照相凹版塗覆法、照相凹版塗覆法、條棒塗覆法、滾筒塗覆法、線棒塗覆法、浸漬塗覆法、噴霧塗覆法、網版印刷法、柔版印刷法、平版印刷法、噴墨印刷法等。

欲混合之聚合物黏合劑較佳為不會極端地干擾電荷傳

送性質者，且可適合使用不具有強烈之可見光吸收性者。至於此種聚合物黏合劑，可例示聚(N-乙烯基吡啶)、聚苯胺或其衍生物、聚噻吩或其衍生物、聚(對-苯撐乙烯撐)或其衍生物、聚(2,5-噻吩撐乙烯撐)或其衍生物、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚(丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚苯乙烯、聚(氯乙烯)、聚矽氧烷等。

關於電子傳送層的厚度，最佳值視所使用的材料而不同，且可予以適當地選擇使得驅動電壓及發光效率成為最佳值，且厚度至少需不產生針孔者，而太大厚度亦不佳，此乃由於裝置的驅動電壓增加之故。因此，電子傳送層的厚度例如為，1nm至1 μ m，較佳為2nm至500nm，又更佳為5nm至200nm。

形成本發明聚合物LED之基材較佳可為在形成電極及有機材料層時不改變者，且可例示玻璃、塑膠、聚合物膜、矽基材等。在不透明基材的情形下，相反電極較佳為透明或半透明者。

本發明中，由陽極和陰極所組成之電極之陽極較佳為透明或半透明者。

至於此陽極之材料，可使用電子導電金屬氧化物膜、半透明金屬薄膜等作為此陽極的材料。特定言之，可使用氧化銦、氧化鋅、氧化錫，及使用由銦·錫·氧化物(ITO)、銦·鋅·氧化物等(其為金屬氧化物錯合物)所組成之電子導電玻璃所製成之膜材(透明導電膜(NESA)等)，以及金、鉑、銀、銅等，其中，較佳為ITO、銦·鋅·氧化物、氧化

在陰極與有機層間形成含有導電聚合物之層，或含有金屬氧化物、金屬氟化物、有機絕緣材料等之平均膜厚度為2nm或更小之層，而且在陰極製造後，亦可形成保護聚合物LED之保護層。為了長期穩定使用聚合物LED，較佳提供用於保護裝置之保護層及/或保護蓋以防止其受到外界損害。

至於保護層，可使用聚合物化合物、金屬氧化物、金屬氟化物、金屬硼酸鹽等。至於保護蓋，可使用玻璃板，表面經施加低水份滲透處理之塑膠板等，且適合使用藉由密封用之熱固性樹脂或光固性樹脂使保護蓋與裝置基材封貼之方法。若使用間隔板保持空間，則容易防止裝置受到傷害。若在此空間中封入惰性氣體如氮氣及氬氣，則可能防止陰極氧化，再者，藉由在上述空間中放置乾燥劑如氧化鋇等，容易抑制裝置受到製造過程中所附著之水氣的損害。其中，較佳採用任一種或更多種方法。

可使用本發明之聚合物LED作為平面光源、分段顯示器、點矩陣顯示器及液晶顯示器之背光源等。

為了使用本發明之聚合物LED獲得平面狀發光，可適當地放置平面狀之陽極與陰極使得其彼此層合。再者，為了獲得圖樣狀發光，有將具有圖樣狀視窗之光罩放置在上述平面發光裝置上之方法，形成非發光部份之有機層以獲得提供實質上非發光之極大厚度之方法，及以圖樣形成陽極或陰極之任一者，或其兩者之方法。藉由以這些方法之任一者形成圖樣或放置一些電極使獨立開/關成為可能，而獲得可顯示數字、字母、簡單符號等分段型的顯示器裝置。

再者，為了形成點矩陣裝置，可有利地將陽極與陰極製成條狀再予以放置使得其以直角交叉。藉由分開放置複數種發出不同顏色光之聚合螢光物質的方法或使用濾色器或發光轉換過濾器的方法，獲得區域顏色顯示器及多重顏色顯示器。點矩陣顯示器可藉由被動驅動，或與薄膜電晶體組合之主動驅動等予以驅動。這些顯示器裝置可使用作為電腦、電視機、攜帶式終端機、攜帶式電話、汽車領航器、影像相機之尋像器等的顯示器。

再者，上述之平面狀發光裝置為薄自身發光者，且可適合地使用作為液晶顯示器之背光的平面光源，或作為照明用的平面光源。再者，若使用撓曲板，則其亦可使用作為曲面光源或顯示器。

在評估固態顯示螢光之共聚物於有機溶劑中之溶解度的方法中，係使用 $\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ ，其藉由共聚物膜環繞固態核磁共振中之魔角高速旋轉時，由 ^{13}C 核磁共振測得之 $T_{1\rho}H$ 而計算得到。 $\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ 越小，則於有機溶劑的溶解度越大。因此，可以用數值評估固態顯示螢光之共聚物於有機溶劑中的溶解度。

在評估由兩種或更多種固態顯示螢光且具有 10^3 至 10^8 之聚苯乙烯折合數目平均分子量之聚合化合物所組成之聚合物組成物膜的均勻度，係使用 $\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ ，其藉由聚合物組成物膜環繞固態核磁共振中之魔角高速旋轉時，由 ^{13}C 核磁共振測得之 $T_{1\rho}H$ 而計算得到。

$\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ 越小則均勻度越好。

因此，可以用數值評估由兩種或更多種固態顯示螢光且具有 10^3 至 10^8 之聚苯乙烯折合數目平均分子量之聚合物所組成之聚合物組成物膜的均勻度。

[實施方式]

下列實施例進一步詳細說明本發明但並不以此限制本發明之範疇。

此處，關於重量平均分子量及數目平均分子量，係使用氯仿作為溶劑，藉由凝膠滲透層析法(GPC: TOSOH所生產之HLC-8220GPC或Shimadzu公司所生產之SCL-10A)測定聚苯乙烯折合數目平均分子量。藉由微差掃描式熱分析儀(DSC)(TA公司所生產之DSC2920)測定玻璃轉移點。

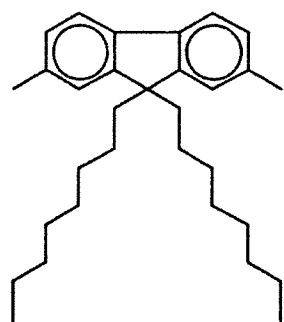
使用Chemagnetics公司所生產之CMX-300型儀器在室溫下測量 $T_{1\rho}H$ 。

實施例1

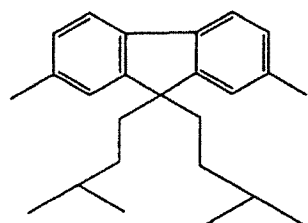
< 共聚物1之合成 >

將2,7-二溴-9,9-二辛基芴(250mg, 0.456mmol)、2,7-二溴-9,9-二異戊基芴(212mg, 0.457mmol)、N,N'-雙(4-溴苯基)-N,N'-雙(4-正丁基苯基)-1,4-苯二胺(270mg, 0.397mmol)及2,2'-聯二吡啶(509mg, 3.26mmol)溶解在40mL的四氫呋喃(已脫水)中，藉由氮氣吹泡以氮氣置換系統內部。在氮氣籠罩下，將雙(1,5-環辛二烯)鎳(0){Ni(COD)₂}(896mg, 3.26mmol)添加到此溶液中，並且升溫至60°C攪拌進行反應3小時。反應之後，將反應液冷卻至室溫(約25°C)，滴加至25%氨水10mL/甲醇120mL/離子交

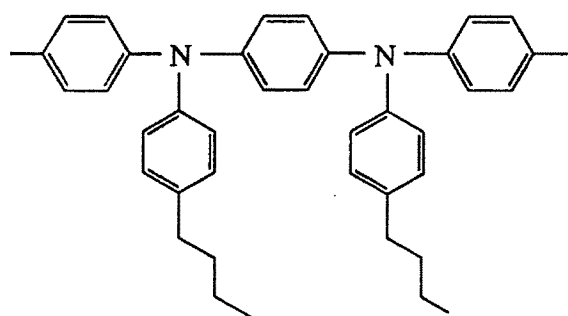
換水50mL的混合溶液中，攪拌1小時。過濾所沉積之沉澱物並在減壓下乾燥2小時，溶解在30mL的甲苯中。然後添加30mL之1N鹽酸，攪拌1小時，移除水層，將30mL的4%氨水添加到有機層中，之後攪拌1小時，移除水層。將有機層滴加到200mL的甲醇中，攪拌1小時，過濾所沉積之沉澱物，在減壓下乾燥2小時，並溶解在30mL的甲苯中。然後通過氧化鋁(20g的氧化鋁)管柱進行純化，將所收集的甲苯溶液滴加到250mL的甲醇中，攪拌1小時，過濾所沉積之過濾物，在減壓下乾燥2小時。得到產量為269.8mg的共聚物1。根據單體的進料比例，共聚物1中式(4)、式(5)和式(6)之重複單元的比例為35：35：30。



----- (4)



----- (5)



----- (6)

共聚物1之聚苯乙烯折合平均分子量係 $M_n=2.0 \times 10^4$ 且 $M_w=5.5 \times 10^4$ 。共聚物1容易溶於溶劑，如甲苯和氯仿。

實施例2

< 共聚物2之合成 >

將2,7-二溴-9,9-二辛基芴(26.32g, 0.0480mol)、2,7-二溴-9,9-二異戊基芴(5.6g, 0.0121mol)及2,2'-聯二吡啶(22g, 0.141mol)溶解在1600mL的四氫呋喃(已脫水)中，藉由氮氣吹泡以氮氣置換系統內部。在氮氣籠罩下，將雙(1,5-環辛二烯)鎳(0){ $Ni(COD)_2$ }(40.01g, 0.145mol)添加到此溶液中，並且升溫至60°C攪拌進行反應8小時。反應之

後，將反應液冷卻至室溫（約25℃），滴加至25%氨水200mL/甲醇1200mL/離子交換水1200mL的混合溶液中，攪拌30分鐘。過濾所沉積之沉澱物並在空氣中乾燥。然後溶解在1100mL的甲苯中並加以過濾。將過濾物滴加到3300mL的甲醇中，攪拌30分鐘。過濾所沉積之沉澱物並以1000mL的甲醇洗滌。然後在減壓下乾燥5小時。得到產量為20.47g的共聚物2。根據單體的進料比例，共聚物2中式(4)和式(5)之重複單元的比例為80：20。

共聚物2之聚苯乙烯折合平均分子量係 $M_n=6.0 \times 10^4$ 且 $M_w=1.5 \times 10^5$ 。共聚物2容易溶於溶劑，如甲苯和氯仿。

合成例1

< 聚合化合物3之合成 >

將2,7-二溴-9,9-二辛基芴(5.8g, 10.6mmol)、N,N'-雙(4-溴苯基)-N,N'-雙(4-正丁基苯基)-1,4-苯二胺(3.1g, 4.54mmol)及2,2'-聯二吡啶(5.5g, 35.2mmol)溶解在40mL的四氫呋喃(已脫水)中，藉由氮氣吹泡以氮氣置換系統內部。在氮氣籠罩下，將雙(1,5-環辛二烯)鎳(0){Ni(COD)₂}(10.0g, 36.4mmol)添加到此溶液中，並且升溫至60℃攪拌進行反應3小時。反應之後，將反應液冷卻至室溫（約25℃），滴加至25%氨水80mL/甲醇300mL/離子交換水300mL的混合溶液中，並加以攪拌。過濾所沉積之沉澱物並在減壓下乾燥2小時，在50℃下溶解於50mL的甲苯中。然後通過氧化矽-氧化鋁管柱進行純化，將所收集的甲苯溶液滴加到甲醇中，加以攪拌，過濾所沉積之沉澱物，以乙

醇洗滌，並且在減壓下乾燥。得到產量為3.4g的聚合化合物3。根據單體的進料比例，聚合化合物3中式(4)和式(6)之重複單元的比例為70：30。

聚合化合物3之聚苯乙烯折合平均分子量係 $M_n=2.2 \times 10^4$ 且 $M_w=9.2 \times 10^4$ 。聚合化合物3不易溶於溶劑，如甲苯和氯仿，但是在50℃下攪拌，可溶於甲苯和氯仿中。

實施例3

< 聚合物組成物4之製備 >

使用上述共聚物2及聚合化合物3，分別製備成1.5重量%的甲苯溶液。使用各甲苯溶液，藉由混合使共聚物2：聚合化合物3=69：31，以製備聚合物組成物4。

合成例2

< 聚合化合物5之合成 >

在氮氣籠罩下，將9,9-二辛基芴-2,7-雙(硼酸乙基)(305mg, 0.575mmol)、2,7-二溴-9,9-二辛基芴(287mg, 0.523mmol)及aliquat336(15mg, 0.037mol)溶解在甲苯(4.3g)中，添加到碳酸鉀(231mg, 1.67mmol)水溶液中。再添加肆(三苯基膦)鈰(4mg, 0.0035mmol)，並且升溫至110℃攪拌進行反應20小時。然後將溶於0.1mL甲苯的溴苯(14mg, 0.0892mmol)添加到反應液中，並且在110℃下攪拌5小時。冷卻至50℃之後，將有機層滴加到甲醇/水(1/1)中，攪拌1小時。過濾沉澱物，使用甲醇和離子交換水洗滌，在減壓下乾燥。然後使其溶解在50mL的甲苯中，並且通過氧化矽管柱(氧化矽的量為15mL)純化。將純化後的溶液滴

加到甲醇中，攪拌1小時，過濾沉澱物，在減壓下乾燥得到聚合化合物5。聚合化合物5所得到的產量為340mg。聚合化合物5係由式(4)所示之重複單元所組成之聚合物。

聚合化合物5之聚苯乙烯折合平均分子量係 $M_n=1.2 \times 10^4$ 且 $M_w=3.2 \times 10^4$ 。聚合化合物5不易溶於溶劑，如甲苯和氯仿，但可藉由加熱至50℃同時攪拌而溶解。

合成例3

< 聚合化合物6之合成 >

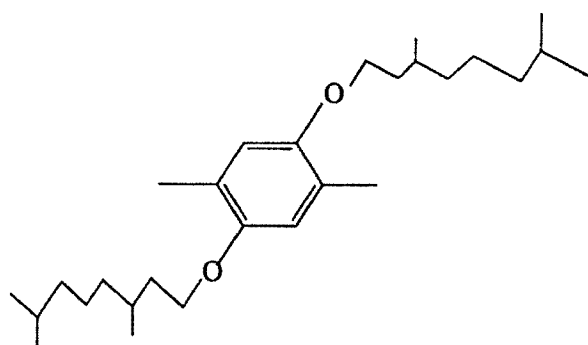
將2,7-二溴-9,9-二異丁基芴(0.93g, 2.00mmol)及2,2'-聯二吡啶(0.69g, 4.42mmol)溶解在60mL的四氫呋喃(已脫水)中，藉由氮氣吹泡以氮氣置換系統內部。在氮氣籠罩下，將雙(1,5-環辛二烯)鎳(0){Ni(COD)₂}(1.2g, 4.36mmol)添加到此溶液中，並且升溫至60℃攪拌進行反應7小時。反應之後，將反應液冷卻至室溫(約25℃)，滴加至25%氨水20mL/甲醇150mL/離子交換水100mL的混合溶液中，攪拌1小時。過濾所沉積之沉澱物，減壓下乾燥，再溶於氯仿中。然後滴加到甲醇中，並加以攪拌，過濾所沉積之沉澱物，以丙酮洗滌，在減壓下乾燥得到聚合化合物6。聚合化合物6的產量為350mg。聚合化合物6係由式(5)之重複單元所組成的聚合物。

聚合化合物6之聚苯乙烯折合平均分子量係 $M_n=7.3 \times 10^4$ 且 $M_w=3.5 \times 10^5$ 。

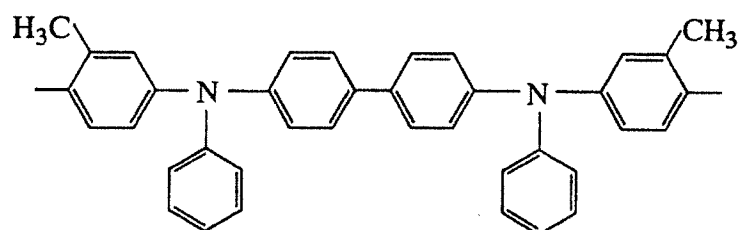
合成例4

< 聚合化合物7之合成 >

將1,4-二溴-2,5-二(3,7-二甲基辛氧基)苯(6.17g, 11.3mmol)、N,N'-雙(4-溴-3-甲基苯基)-N,N'-聯苯基聯苯胺(2.53g, 3.75mmol)及2,2'-聯二吡啶(5.50g, 35.2mmol)溶解在400mL的四氫呋喃(已脫水)中,藉由氮氣吹泡以氮氣置換系統內部。在氮氣籠罩下,將雙(1,5-環辛二烯)鎳(0){Ni(COD)₂}(9.6g, 34.9mmol)添加到此溶液中,並且升溫至60°C攪拌進行反應8小時。反應之後,將反應液冷卻至室溫(約25°C),滴加至25%氨水100mL/甲醇1.0L/離子交換水500mL的混合溶液中,攪拌30分鐘。過濾所沉積之沉澱物,減壓下乾燥,溶解於500mL的氯仿中。然後進行過濾,使用旋轉蒸發器將過濾物濃縮至大約50mL,並滴加到900mL的甲醇中同時攪拌。過濾所沉積之沉澱物,在減壓下乾燥。再使其溶解於200mL的甲苯中,再次過濾,使用旋轉蒸發器將過濾溶液濃縮至大約50mL,滴加到900mL的甲醇中,攪拌30分鐘,然後過濾所沉積之沉澱物,減壓下過濾得到聚合化合物7。聚合化合物7的產量為3.2g。根據單體的進料比例,聚合化合物7中式(7)和式(8)之重複單元的比例為75:25。



----- (7)



----- (8)

聚合化合物7之聚苯乙烯折合平均分子量係 $M_n=1.4 \times 10^4$ 且 $M_w=1.1 \times 10^5$ 。

合成例5

< 共聚物8之合成 >

將2,7-二溴-9,9-二辛基芴(5.5g, 0.0100mol)、2,7-二溴-9,9-二異戊基芴(4.6g, 0.0100mol)及2,2'-聯二吡啶(6.9g, 0.044mol)溶解在1600mL的四氫呋喃(已脫水)中，藉由氮氣吹泡以氮氣置換系統內部。在氮氣籠罩下，將雙(1,5-環辛二烯)鎳(0){ $Ni(COD)_2$ }(12g, 0.044mol)添加到此溶液中，並且升溫至 $60^\circ C$ 攪拌進行反應7小時。反應之後，將反應液冷卻至室溫(約 $25^\circ C$)，滴加至25%氨水100mL/甲醇1800mL/離子交換水1800mL的混合溶液中，攪拌30分鐘。過濾所沉積之沉澱物並在減壓下乾燥2小時，溶解在550mL的甲苯中。然後添加400mL之1N氫氯酸，攪拌1小時，移除水層，將400mL的4%氨水添加到有機層中，之後攪拌1

小時，移除水層。將有機層滴加到甲醇中，攪拌1小時，過濾所沉積之沉澱物，在減壓下乾燥2小時。共聚物8的產量為3.5g。根據單體的進料比例，共聚物8中式(4)和式(5)之重複單元的比例為50：50。

此共聚物8之聚苯乙烯折合平均分子量係 $M_n=5.3 \times 10^4$ 且 $M_w=1.4 \times 10^5$ 。共聚物8不溶於溶劑，如甲苯和氯仿，但可藉由加熱至50℃同時攪拌而溶解。

製備例1

<聚合物組成物9之製備>

使用上述共聚物8及聚合化合物7，分別製備成1.5重量%的甲苯溶液。使用各甲苯溶液，藉由混合使共聚物8：聚合化合物7=50：50，以製備聚合物組成物9。

實施例4

<裝置製造及壽命評估>

使用聚(乙撐二氧噻吩)/聚苯乙烯磺酸(Bayer AG.所生產之Baytron)在由濺鍍法附著150nm厚度之ITO膜的玻璃基材上以旋轉塗覆法形成50nm厚度的膜，在加熱板上於120℃下乾燥10分鐘。其次，使用聚合物組成物4之1.5重量%的甲苯溶液，以旋轉塗覆法形成約70nm的膜。並在減壓下於80℃乾燥此膜1小時之後，沉積0.4nm的氟化鋰作為陰極緩衝層，且沉積25nm的鈣並接著沉積40nm的鋁作為陰極，製得聚合物LED。沉積時的真空度均為1至 8×10^{-6} Torr。

從沉積設備中取出裝置，立刻移進氮氣籠罩之手套箱，與周圍塗有UV硬化樹脂(Kyoritsu化學工業所生產之

World Rock 8723K3)的玻璃基材貼合，然後以UV光照射1分鐘以密封此裝置。

對此所得裝置施加電流密度為 $16\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恆電流，起始亮度為 $100\text{cd}/\text{m}^2$ ，在800小時之後減半。

比較例1

<裝置製造及壽命評估>

與實施例4相同方式製造聚合化合物3之裝置。對此所得裝置施加電流密度為 $16\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恆電流，起始亮度為 $100\text{cd}/\text{m}^2$ ，在350小時之後減半。

根據實施例4及比較例1，含有式(1)和式(2)之重複單元的共聚物或含有該共聚物之聚合物組成物比含有式(1)或是式(2)兩者其中之一的共聚物具有更長的壽命。

實施例5

<溶劑中的溶解度>

使樣品(共聚物2、聚合化合物5或聚合化合物6)和甲苯(大約每10mg樣品用1mL的甲苯)接觸。

共聚物2於室溫(約 25°C)下不需攪拌在數分鐘內溶解於甲苯中。

另一方面，聚合化合物5於室溫(約 25°C)下膠化，於 50°C 攪拌約10分鐘可溶解。

聚合化合物6即使於 50°C 攪拌約10分鐘仍不能溶解在甲苯中。

根據這些結果，含有式(1)和式(2)作為重複單元之聚合物在溶劑中具有高溶解度且具有高度之溶液安定性。

實施例6

< 膜的製造 >

使用共聚物2、聚合化合物5和聚合化合物6製造膜。使用此共聚物或聚合化合物之1.5重量%的甲苯溶液，藉由旋轉塗覆形成約70nm厚度的膜。當使用共聚物2時，可形成均勻的膜，但是當使用聚合化合物5時，此甲苯溶液會膠化而產生不均勻的膜。此外，當使用聚合化合物6時會得到不均勻的膜。

實施例7

< 玻璃轉移溫度的量測 >

利用DSC測量共聚物2、聚合化合物5和聚合化合物6的玻璃轉移溫度。共聚物2、聚合化合物5和聚合化合物6的玻璃轉移溫度分別為85℃、73℃和134℃。

實施例8

< 聚合物組成物4之 $T_{1\rho}H$ 的量測 >

在室溫下將大約0.03g的聚合物組成物4溶解在2mL的甲苯中，滴在Teflon(註冊商標)片上製備澆鑄膜。此膜在減壓下乾燥整夜，以移除溶劑，放入具有7mm外徑之測量用的試樣管中，插入儀器中，以每秒鐘旋轉5000周進行測量。

質子核之觀測中心頻率為299.91MHz， ^{13}C 核之觀測中心頻率為75.42MHz， ^{13}C 之核磁共振光譜的觀測寬度設定為30kHz。對於質子核與 ^{13}C 核之極化轉移用的90°脈衝寬度均設定為5微秒。作為 $T_{1\rho}H$ 計算用的質子核自旋鎖定時間係從1 μs 至20ms設定11個值。換言之，係將1 μs 、50 μs 、100

μs 、 $500\mu\text{s}$ 、 1ms 、 2ms 、 4ms 、 7ms 、 10ms 、 15ms 及 20ms 設定為自旋鎖定時間。對於每個自旋鎖定時間進行2048次積分，而積分的重複時間設定為5秒鐘。

在利用最小平方法求得 $T_{1\rho}\text{H}$ 的計算中，根據上述不同之11點的自旋鎖定時間所得到之 ^{13}C 核磁共振光譜的波峰強度，當最短自旋鎖定時間情形的波峰強度小於雜訊等級的8倍時，雜訊會引起 $T_{1\rho}\text{H}$ 的改變，而此種情形可由 $\Delta T_{1\rho}\text{H}/\langle T_{1\rho}\text{H} \rangle$ 的計算中被省略。換言之， $\Delta T_{1\rho}\text{H}/\langle T_{1\rho}\text{H} \rangle$ 計算所用的波峰為9個波峰，以四甲基矽烷之甲基的碳原子作為 0ppm ，其化學位移為 151.87ppm 、 140.78ppm 、 126.78ppm 、 120.56ppm 、 55.62ppm 、 41.04ppm 、 30.34ppm 、 23.34ppm 及 14.59ppm 。此外，上述雜訊係使用最小平方法由數據和真實數據所獲得之鬆弛曲線的標準差。利用這些波峰由 $T_{1\rho}\text{H}$ 計算所得到的 $T_{1\rho}\text{H}/\langle T_{1\rho}\text{H} \rangle$ 為0.10。

< 聚合物組成物9之 $T_{1\rho}\text{H}$ 的量測 >

除了使用 0.03g 的聚合物組成物9之外，與上述相同方式進行量測。 $T_{1\rho}\text{H}$ 係利用最小平方法由上述不同之11點的自旋鎖定時間所得到之 ^{13}C 核磁共振光譜的波峰強度計算而得。其中，當最短自旋鎖定時間情形的波峰強度小於雜訊等級的8倍時，雜訊會引起 $T_{1\rho}\text{H}$ 的改變，而此種情形可由 $\Delta T_{1\rho}\text{H}/\langle T_{1\rho}\text{H} \rangle$ 的計算中被省略。換言之， $\Delta T_{1\rho}\text{H}/\langle T_{1\rho}\text{H} \rangle$ 計算所用的波峰為10個波峰，以四甲基矽烷之甲基的碳原子作為 0ppm ，其化學位移為 151.67ppm 、 147.39ppm 、 140.98ppm 、 127.17ppm 、 120.76ppm 、 56.01ppm 、 39.87ppm 、

29.17ppm、23.34ppm及14.79ppm。此外，上述雜訊係使用最小平方法由數據和真實數據所獲得之鬆弛曲線的標準差。利用這些波峰由 $T_{1\rho}H$ 計算所得到的 $\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ 為0.38。

< 膜的製造 >

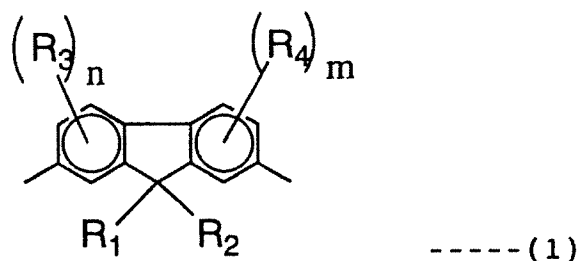
使用聚合物組成物4和聚合物組成物9製造膜。與實施例6相同方式形成膜。

當使用聚合物組成物4時，可形成均勻的膜，但是當使用聚合物組成物9時，所得到的膜會有混濁。

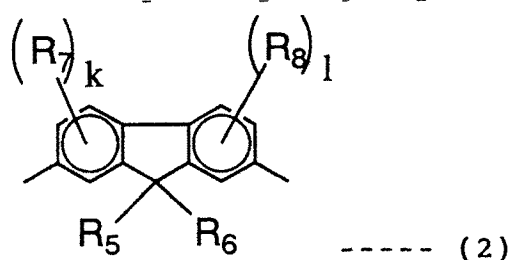
本發明之共聚物具有在有機溶劑中優異的溶解度與高玻璃轉移溫度之良好平衡。因此，使用此共聚物之聚合物LED可適合用來作為液晶顯示器的背光源或照明用之具有平面或曲面的光源、分段型顯示器及點矩陣型平面顯示器。

五、中文發明摘要：

本發明係提供具有 10^3 至 10^8 之聚苯乙烯折合數目平均分子量，及包括式(1)、(2)和(3)所示之重複單元之共聚物，



式中， R_1 和 R_2 獨立表示氫原子、烷基等； R_3 和 R_4 獨立表示烷基等；及 m 和 n 獨立表示0至3之整數，



式中， R_5 和 R_6 獨立表示氫原子、烷基等； R_5 或 R_6 與 R_1 或 R_2 不同； R_7 及 R_8 獨立表示烷基；及 k 和 l 獨立表示0至3之整數，

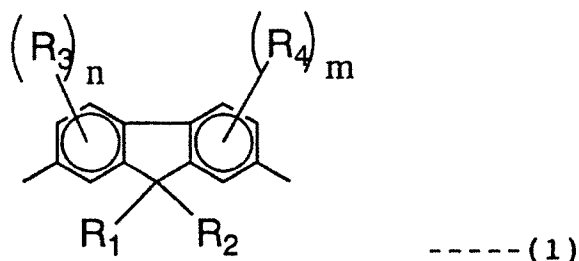


式中， Ar_1 表示芳撐基等。

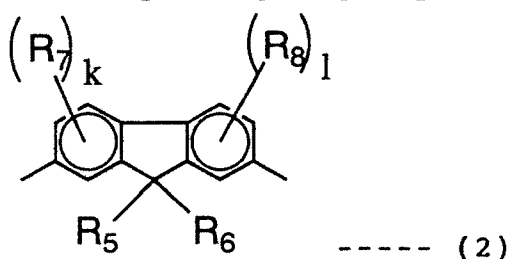
此共聚物具有在有機溶劑中優異的溶解度與高玻璃轉移溫度之良好平衡，並且提供例如具有低電壓驅動力及高亮度的高效能聚合物LED。

六、英文發明摘要：

A copolymer having a polystyrene reduced number average molecular weight of 10^3 - 10^8 , and comprising repeating units represented by formulas (1), (2), and (3),



wherein, R_1 and R_2 independently show a hydrogen atom, alkyl group, etc.; R_3 and R_4 independently show alkyl group, etc.; and m and n independently show an integer of 0-3,



wherein, R_5 and R_6 independently show a hydrogen atom, alkyl group, etc.; either R_5 or R_6 is different from either R_1 or R_2 ; R_7 and R_8 independently show alkyl group, etc.; and k and l are independently an integer of 0-3,

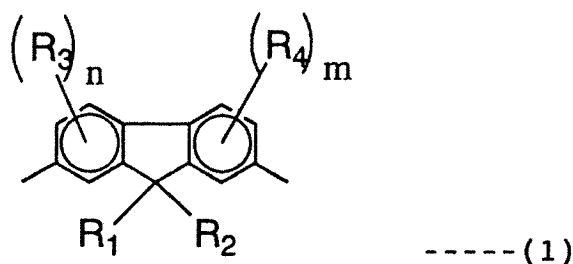


wherein, Ar_1 shows an arylene group, etc.

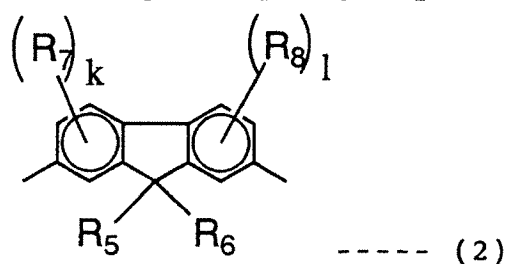
The copolymer has an excellent solubility in an organic solvent, and a high glass transition temperature in good balance, a polymer LED of high performance, such as low-voltage driving and high luminance, is provided.

十、申請專利範圍：

1. 一種共聚物，係具有 10^3 至 10^8 之聚苯乙烯折合數目平均分子量，及包括式(1)所示之重複單元，一種或更多種式(2)所示之重複單元，和一種或更多種式(3)所示之重複單元者，



式中， R_1 和 R_2 各自獨立表示氫原子、烷基、芳基或單價雜環基； R_3 和 R_4 各自獨立表示烷基、烷氧基、烷硫基、烷基矽烷基、烷胺基、芳基、芳氧基、芳基矽烷基、芳基胺基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷基矽烷基、芳基烷胺基、單價雜環基或氰基； m 和 n 各自獨立表示 0 至 3 之整數；當 n 為 2 或更大時，複數個 R_3 可相同或不同；當 m 為 2 或更大時，複數個 R_4 可相同或不同； R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中之兩個或更多個可彼此連接以形成環；當 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 包含烷基鏈時，可由含有雜原子之基所插入，



式中， R_5 和 R_6 各自獨立表示氫原子、烷基、芳基、或

單價雜環基； R_5 或 R_6 兩者之中任一者與 R_1 或 R_2 兩者之中任一者不同； R_7 及 R_8 各自獨立表示烷基、烷氧基、烷硫基、烷基矽烷基、烷胺基、芳基、芳氧基、芳基矽烷基、芳基胺基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷基矽烷基、芳基烷胺基、單價雜環基或氰基； k 和 l 各自獨立表示 0 至 3 之整數；當 k 為 2 或更大時，複數個 R_7 可相同或不同；當 l 為 2 或更大時，複數個 R_8 可相同或不同； R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 中之兩個或更多個可彼此連接以形成環；且當 R_5 、 R_6 、 R_7 或 R_8 包含烷基鏈時，該烷基鏈可由含有雜原子之基所插入，



式中， Ar_1 表示芳撐基、二價雜環基、或二價芳香族胺基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之共聚物，其中，以相當於該共聚物中所含之全部重複單元之莫耳%計，上述式(1)、(2)和(3)所示之重複單元合計為 50 莫耳%或更多；以相當於上述式(1)和(2)所示之重複單元之總和之莫耳%計，式(1)所示之重複單元為 10 至 90 莫耳%；及以相當於上述式(1)、(2)和(3)所示之重複單元之總和之莫耳%計，式(3)所示之重複單元總和為 10 莫耳%或更多。
3. 一種共聚物，具有 10^3 至 10^8 之聚苯乙烯折合數目平均分子量，其中該共聚物包括上述式(1)所示之重複單元，和一種或更多種上述式(2)所示之重複單元；以相當於上述式(1)和(2)所示之重複單元之莫耳總和之莫耳%計，上

述式(1)所示之重複單元為 10 至 40%；及上述式(1)所示之重複單元的式量小於式(2)所示之重複單元的任一式量。

4. 如申請專利範圍第 3 項之共聚物，其中，以該共聚物中所含之全部重複單元計，式(1)和式(2)所示之重複單元的總和為 50 莫耳%或更多。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之共聚物，其中，式(1)中 R_1 和 R_2 各自獨立為選自具有 5 個或少於 5 個碳原子之烷基的基團；式(2)中 R_5 和 R_6 各自獨立為選自芳基、單價雜環基和具有 7 個或多於 7 個碳原子之烷基的基團。
6. 一種共聚物，具有 10^3 至 10^8 之聚苯乙烯折合數目平均分子量，且在固態顯示螢光者，其中，由 $T_{1\rho}H$ 最大值和 $T_{1\rho}H$ 最小值間之差值($\Delta T_{1\rho}H$)除以 $T_{1\rho}H$ 之平均值($\langle T_{1\rho}H \rangle$)所獲得的值($\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$)係 0.35 或更小；此處，質子在自旋鎖定磁場中的鬆弛時間($T_{1\rho}H$)係於該共聚物膜環繞固態核磁共振中之魔角高速旋轉時，由 ^{13}C 核磁共振所測得。
7. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之共聚物，其中，由申請專利範圍第 6 項之方法所獲得之 $\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ 為 0.35 或更小。
8. 一種聚合物組成物，包括具有 10^3 至 10^8 之聚苯乙烯折合數目平均分子量，且在固態顯示螢光之聚合化合物，以及如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之共聚物。

9. 一種聚合物組成物，包括如申請專利範圍第 1 或 2 項之共聚物，以及如申請專利範圍第 3 或 4 項之共聚物。
10. 一種聚合物組成物，係於固態顯示螢光，且包括兩種或更多種具有 10^3 至 10^8 之聚苯乙烯折合數目平均分子量之聚合化合物，其中， $\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ 係 0.35 或更小；此處， $T_{1\rho}H$ 係於固態核磁共振下，環繞魔角進行聚合物組成物膜之高速旋轉，由 ^{13}C 核磁共振所測得。
11. 如申請專利範圍第 8 或 9 項之聚合物組成物，其中，由申請專利範圍第 10 項之方法所獲得之 $\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ 為 0.35 或更小。
12. 一種聚合物發光裝置，係於陽極和陰極所組成之電極間具有發光層，其中，該發光層包括如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之共聚物，或如申請專利範圍第 8 至 11 項中任一項之聚合物組成物。
13. 如申請專利範圍第 12 項之聚合物發光裝置，其中，包含導電聚合物的層係設置在至少一電極與發光層間，使得該包含導電聚合物的層鄰近於該電極。
14. 如申請專利範圍第 12 項之聚合物發光裝置，其中，在至少一電極與發光層間設置 2nm 或更小厚度之絕緣層，使得該絕緣層鄰近於該電極。
15. 如申請專利範圍第 12 至 14 項中任一項之聚合物發光裝置，其中，在陰極與發光層間設置電子傳送層，使得該電子傳送層鄰近於該發光層。
16. 如申請專利範圍第 12 至 14 項中任一項之聚合物發光裝置

置，其中，在陽極與發光層間設置電洞傳送層，使得該電洞傳送層鄰近於該發光層。

17. 如申請專利範圍第 12 至 14 項中任一項之聚合物發光裝置，其中，在陰極與發光層間設置電子傳送層，使得該電子傳送層鄰近於該發光層，並且在陽極與發光層間設置電洞傳送層，使得電洞傳送層鄰近於該發光層。
18. 一種平面光源，係使用申請專利範圍第 12 至 17 項中任一項之聚合物發光裝置。
19. 一種分段顯示器，係使用申請專利範圍第 12 至 17 項中任一項之聚合物發光裝置。
20. 一種點矩陣顯示器，係使用申請專利範圍第 12 至 17 項中任一項之聚合物發光裝置。
21. 一種液晶顯示器，係使用申請專利範圍第 12 至 17 項中任一項之聚合物發光裝置作為背光源。
22. 一種評估方法，係用以評估固態顯示螢光之共聚物在有機溶劑中的溶解度，其中，該方法使用從 $T_{1\rho}H$ 計算得到之 $\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ ，該 $T_{1\rho}H$ 係於該共聚物環繞固態核磁共振中之魔角高速旋轉時，由 ^{13}C 核磁共振測得。
23. 一種評估方法，係用以評估由兩種或更多種在固態顯示螢光且具有 10^3 至 10^8 之聚苯乙烯折合數目平均分子量之聚合化合物所組成之聚合物組成物膜的均勻度，其中，該方法使用從 $T_{1\rho}H$ 計算得到之 $\Delta T_{1\rho}H / \langle T_{1\rho}H \rangle$ ，該 $T_{1\rho}H$ 係於該聚合物組成物膜環繞固態核磁共振中之魔角高速旋轉時，由 ^{13}C 核磁共振測得。

七、指定代表圖：本案無圖式

(一) 本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

