

發明專利說明書

(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： 92120856

※ 申請日期： 92-07-30

※IPC 分類：

C09K 11/06,

C08L 87/00.

壹、發明名稱：(中文/英文)

共價結合於共軛聚合物之金屬錯合物及包含該組合物之電子裝置
METALLIC COMPLEXES COVALENTLY BOUND TO
CONJUGATED POLYMERS AND ELECTRONIC DEVICES
CONTAINING SUCH COMPOSITIONS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MIRIAM D. MECONNAHEY

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街 1007 號

1007 MARKET STREET WILMINGTON, DELAWARE 19898,
U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1.諾曼 赫倫

NORMAN HERRON

2.丹尼爾 大衛 萊克盧克思

DANIEL DAVID LECLOUX

3.霍華 E. 席夢思三世

HOWARD E. SIMMONS, III

4.法蘭克 P. 烏克特

FRANK P. UCKERT

住居所地址：(中文/英文)

1.美國德來懷州紐華克市蘋果路 408 號

408 APPLE ROAD, NEWARK, DELAWARE 19711, U.S.A.

2.美國加州布勒頓市密得景道 555 號

555 MEADOW VIEW DRIVE, BUELLTON, CALIFORNIA 93427,
U.S.A.

3.美國德來懷州威明頓市東莫札特街 9 號

9 EAST MOZART STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19807,
U.S.A.

4.美國加州聖塔芭芭拉市克維里山路 2106 號

2106 MOUNT CALVARY ROAD, SANTA BARBARA,
CALIFORNIA 93105, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

1.英國

UNITED KINGDOM

2.美國

U.S.A.

3.美國

U.S.A.

4.德國

GERMANY

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家(地區)申請專利：

1.美國；2002 年 07 月 30 日；60/399,934

2.

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1.美國；2002 年 07 月 30 日；60/399,934

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【技術領域】

本發明係關於包含共價結合於共軛聚合物之金屬錯合物之聚合性金屬錯合物組合物。本發明進一步關於其中活性層包含該聚合性金屬錯合物組合物之電子裝置。

【先前技術】

發光有機電子裝置可用於很多不同種類電子設備，如組成顯示器的發光二極體。在所有此等裝置中，有機活性層夾在兩個電接觸層之間。至少一個電接觸層透光，所以光線能夠通過電接觸層。有機活性層在跨電接觸層施加電壓時通過透光電接觸層發光。

用有機電致發光化合物在發光二極體中作為活性組分為吾等所熟悉。已知簡單有機分子顯示電致發光，如蔥、噻二唑衍生物及香豆素衍生物。半導體性共軛聚合物亦已用作電致發光元件，其已揭示於(例如)弗阮德(Friend)等人的美國專利第5,247,190號、黑格(Heeger)等人的美國專利第5,408,109號及奈克諾(Nakano)等人的已公開歐洲專利申請案第443 861號。具有芪基或噁二唑側鏈之聚合物質已由候密斯(Holmes)等人的美國專利第5,653,914號報告。具有三價金屬離子(特別為鋁)之8-羥基喹啉根之錯合物已廣泛用作電致發光組分，該物質已揭示於(例如)唐(Tang)等人的美國專利第5,552,678號。銹與苯基吡啶、苯基喹啉或苯基嘧啶配位體之錯合物已作為電致發光化合物揭示於派綽(Petrov)等人的已公開PCT申請案第02/02714號。

具有以銨金屬錯合物摻雜的聚乙炔基卟啉(PVK)之活性層之電致發光裝置已由布魯斯和湯普森(Burrows and Thompson)在已公開的PCT申請案第WO 00/70655號及第WO 01/41512號中描述。包含電荷運載基質物質和磷光鉑錯合物之電致發光發射層已由湯普森等人在美國專利第6,303,238號、布萊德利(Bradley)等人在Synth. Met. (2001), 116 (1-3), 379-383及肯貝爾(Campbell)等人在Phys. Rev. B, Vol. 65 085210中描述。

小分子發光物質通常由蒸發技術沈積。此等方法所用設備可能很昂貴，而且可能不適合連續處理。小分子發光物質可自溶液塗覆。然而，它們趨向於伴隨塗覆溶劑蒸發結晶，這降低其電致發光效力。

因此，仍需要具有改良電效率之電致發光物質。

【發明內容】

本發明係提出一種聚合性金屬錯合物組合物，其包括，(a)一種共軛聚合性主鏈；(b)一種複數個第一類型官能基；及(c)一種複數個第一類型惰性間隔基，其中各複數個第一類型官能基係共價結合到複數個第一類型惰性間隔基之至少一者，該第一類型惰性間隔基係共價結合到該聚合性主鏈，且其中至少一部分各複數第一類型官能基係配位到至少一個金屬。

在一具體實施例中，本發明提出一種包含至少一種金屬錯合物之電致發光物質。

在另一具體實施例中，本發明提出一種包含至少一種本

發明聚合性金屬錯合物之有機電子裝置。

在本文中，"共軛"指一種不飽和有機系統，該系統具有具 π 電子之相鄰原子，且跨該系統有一延伸的 π 重疊。該原子可為 sp^2 或 sp 雜化碳原子或具有可雜化成 p 軌道之未共用電子對之其他原子。"惰性間隔基"指不自一個端點至另一端點提供直接共軛之連接有機基團。"化合物"指由分子組成的不帶電荷物質，且分子進一步由不能由物理手段分離的原子組成。"配位體"指結合到金屬離子配位球的分子、離子或原子。"母體配位體化合物"指自其衍生離子性配位體的中性化合物。"錯合物"在作為名詞時指具有至少一個金屬離子和至少一個配位體之化合物。"官能基"指能夠配位到金屬離子或原子之基團。"官能化聚合物"指在與金屬錯合前具有至少一個官能基之聚合物。"前驅體金屬化合物"指結合到官能化聚合物前的金屬化合物。"聚合性金屬錯合物"指含第一類型官能基之聚合物質，其中至少一部分第一類型官能基配位到至少一個含金屬之錯合物。" β -二羰基"指其中兩個酮基由CHR基團分離的中性化合物。" β -烯醇根"指其中自兩個羰基間CHR基團的質子已被除去的 β -二羰基陰離子形式。"基團"指化合物的一個部分，如有機化合物中的取代基或錯合物中的配位體。"配位化"指官能基的一個原子與金屬原子形成鍵，其中官能基原子為路易絲鹼施體原子，而金屬原子為路易絲酸受體原子。首字"雜"表示一或多個原子已用一不同原子取代。"伸芳基"指衍生自具有兩個結合點之芳烴之基團，該基團可未經取代或經取代。"

雜伸芳基"指衍生自具有一個雜原子且具有兩個結合點之芳烴之基團，該基團可未經取代或經取代。除非另外指明，所有基團可未經取代或經取代。"發光"指不在高溫或白熱發光。形容詞"發光"指展示發光之物質。短語"相鄰於"在用於指裝置中的層時，不一定指一層緊與另一層相鄰。另一方面，短語"相鄰R基團"用於指在化學式中相互緊鄰的R基團(即，在由一個鍵連接的原子上之R基團)。"(H+F)"指氫與氟的所有組合，包括完全氫化、部分氟化或全氟化取代基。"發射最大值"指獲得最大電致發光強度所處的波長(奈米)。電致發光一般在二極體結構中檢測，其中將欲經檢測物質夾在兩個電接觸層之間並施加電壓。光強度和波長可分別由(例如)光電二極體和攝譜儀檢測。此外，遍及全文使用IUPAC編號系統，其中，自週期表的族自左至右編號為1至18(CRC化學和物理手冊，81st版，2000)。

【實施方式】

聚合性金屬錯合物具有一種其中在金屬錯合物和共軛聚合物之間有一共價結合之組合物。聚合性金屬錯合物由使前驅體金屬錯合物配位到官能化聚合物生成，其中該官能化聚合物包括一種共軛聚合性主鏈、一種複數個第一類型官能基及將第一類型官能基連接到共軛聚合性主鏈之惰性間隔基。

共軛聚合性主鏈促進電荷傳輸。適合聚合物主鏈應具有取得優良傳輸性能之足夠共軛。在無金屬錯合物存在時，聚合性主鏈可自身發發光或可不發發光。

共軛聚合物為吾等所熟悉，且已得到廣泛研究。聚合性主鏈可為同聚物或共聚物，且可經取代或未經取代。適合共軛聚合性主鏈之實例包括聚伸苯基、聚吡啶、聚芳基胺、聚伸苯基伸乙烯基、聚芴、聚噁二唑、聚噻吩及其共聚物。如果聚合性主鏈具有非共軛部分，則此部分亦可提供電荷傳輸特性，如具有乙烯基吡啶二基或三芳基甲烷二基單體單位。其他非共軛片斷可為(例如)丙烯酸系、甲基丙烯酸系、乙烯基或其他已知單體單位。共軛聚合物較佳為具有至少一個具式I之重複單位之聚伸苯基伸乙烯基(圖I中所示)或具有至少一個具式II之重複單位之聚芴(圖I中所示)，其中：

R^1 為在各出現處可相同或不同的碳原子上之取代基，且選自氫、烷基、芳基、雜烷基、雜芳基、F、 $-CN$ 、 $-OR^2$ 、 $-CO_2R^2$ 、 $C_n(H+F)_{2n+1}$ 、 $-OC_n(H+F)_{2n+1}$ 、 $-SR^2$ 、 $-N(R^2)_2$ 、 $-P(R^2)_2$ 、 $-SOR^2$ 、 $-SO_2R^2$ 、 $-NO_2$ ，或者相鄰的 R^1 基團可一起形成5-或6-員環環烷基、芳基或雜芳基環，且

R^2 為在各出現處可相同或不同的雜原子上之取代基，且選自烷基、芳基、雜烷基及雜芳基；且

n 為自1至12之整數。

較佳 R^1 基團為具有1至12個碳原子之烷基、具有1至12個碳原子和一或多個S、N或O雜原子之雜烷基、具有6至20個碳原子之芳基以及具有2至20個碳原子和一或多個S、N或O雜原子之雜芳基。適合 R^1 基團之實例包括正-和異-丁基、戊基、線性和分支的己基、辛基(包括2-乙基己基)、具有和不

具有烯性不飽和的至高十六烷基及以上者；苯基、噻吩、呋喃、烷氧基、苯氧基及氰基。在伸苯基伸乙基的苯環上之更佳 R^1 基團為氫、 C_1 至 C_{12} 烷氧基、 C_1 至 C_{12} 烷基、 C_6 至 C_{12} 芳基及 C_6 至 C_{25} 烷氧基取代的芳基。在茛重複單位9-位碳原子上的更佳 R^1 基團為線性和分支 C_6 至 C_{12} 烷氧基。在茛重複單位苯環上的更佳 R^1 基團為氫、 C_6 至 C_{12} 烷氧基、苯氧基、 C_6 至 C_{12} 烷基、苯基或氰基。

適合茛共聚物可包括選自如圖2和3所示的式III至XII之額外重複單位，其中 R^1 和 R^2 係如上所定義者，且

在各式III、IV、V、VI、VII、VIII、IX和X中：

E可在各出現處相同或不同，且為單鍵或選自伸芳基和雜芳基之連接基團；

在式V中：

A在各出現處獨立為C或N，且 γ 為0或選自1或2之整數，如此使當兩個A為N時， γ 為0；或當一個A為N而另一個A為C時， γ 為1；或當兩個A為C時， γ 為2；

Q為O、S、 SO_2 或 NR^2 ；

在式VI中：

Q^1 為羰基、O、S、 SO_2 或 NR^2 ；

W為氫、烷基或雜烷基；或者W二者可一起代表一單鍵；

在式VII中：

兩個E係於1,4-、1,5-、1,8-、2,3-或2,6-位；

在式VIII中：

兩個E係於1,4-、1,5-、1,8-、2,3-、2,6-或9,10-位；

在式IX中：

第一個E係於1、2或3位，第二個E係於6、7或8位；

在式X中：

第一個E係於2、3或4位，第二個E係於7、8或9位。

第一類型官能基為能夠配位到金屬之基團。所用第一類型官能基一般包含至少一個氮、氧、磷或硫原子。適合第一類型官能基之實例包括：羧酸基團或酸鹽；磺酸或酸鹽；具有-OH部分之基團，如烷氧基和苯氧基；一級、二級和三級胺；亞胺和二亞胺，如吡啶、聯吡啶和菲咯啉及衍生物，包括其氧化物；膦；氧化膦； β -二羰基、脒和異脒、氰酸酯(鹽)、異氰酸酯(鹽)及任何其他配位基。較佳第一類型官能基為羧酸、磺酸、烷氧基、聯吡啶、菲咯啉及 β -二羰基。應懂得，官能化聚合物中的第一類型官能基之組合物可與相同官能化聚合物中另一種第一類型官能基之組合物相同或不同。

第一類型官能基係用至少一個第一類型惰性間隔基結合到共軛主鏈。

在聚合性金屬錯合物中，至少一個金屬離子或原子係配位到複數個配位體，其至少一個配位體為共軛聚合性主鏈上的第一類型官能基。在某些例中，其他配位體的性質可能影響發光強度、波長、效率及電致發光物質的其他性能。以下更詳細討論其他配位體。

較佳金屬為鐳系金屬、第7、8、9、10和11過渡族金屬及第12和13族金屬。特佳金屬為鎘、銦、鋅、銻、鈦、鐵、

銻、鉍、鉑、鈮、金、鋁及鋅。最佳為鉍和鉑。

本發明之聚合性金屬錯合物可自至少一種官能化聚合物與至少一種前驅體金屬化合物化合獲得。

I. 官能化聚合物

用於本發明之官能化聚合物一般作為具有下列描述：(a)一種共軛聚合性主鏈；(b)一種複數個第一類型官能基；及(c)一種複數個第一類型惰性間隔基，其中各複數個第一類型官能基係結合到複數個第一類型惰性間隔基之至少一者，該第一類型惰性間隔基係結合到該聚合性主鏈；及選擇性(d)一種複數個第二類型官能基。

官能化聚合物中第一類型官能基之數目亦可稱為"官能基密度"，該數目決定"金屬錯合物最大負荷"(能夠配位到官能化聚合物的金屬量)。

官能化聚合物亦可具有第二類型官能基。可存在第二類型官能基，以改進最終聚合性金屬錯合物的物理處理性能或光物理性能。改進處理性能的基團之實例包括塑化基團(如氧伸烷基)和反應性及/或可交聯基團(如末端乙烯基及環氧基)。改進光物理性能的基團之實例包括電荷傳輸基團(如吡啶或噁二唑基團)。第二類型官能基可直接共價結合到聚合物主鏈，或者可結合到經共價結合聚合物主鏈的第二類型惰性間隔基。

第一類型惰性間隔基和第二類型惰性間隔基二者為不與共軛聚合性主鏈共軛的間隔基。惰性間隔基較佳不包含任何具有 π 電子之原子。所用惰性間隔基之實例包括1至12個

碳原子的烷基鏈，較佳4至12個碳原子。惰性間隔基亦可包含醚、酯、硫醚、鹽胺、亞胺、胺或芳族成分，但其限制條件為，此等基團不將聚合性主鏈之共軛延伸到金屬錯合物之發射中心。

官能化聚合物可包含相互相同或不同組成的惰性間隔基。例如，官能化聚合物可具有具相互不同組成之第一類型間隔基。當亦存在第二類型惰性間隔基時，第二類型惰性間隔基可相互及與第一類型惰性間隔基組成相同或不同。各惰性間隔基係結合到一或多個第一類型官能基。各第二類型惰性間隔基類似結合到一或多個第二類型官能基。如果間隔基分支，則可共價結合到一個以上的官能基。同一間隔基可共價結合到第一類型官能基和第二類型官能基二者。在另一具體實施例中，各第一類型官能化基團係共價結合到一個第一類型惰性間隔基，使第一類型官能化基團數目對第一類型惰性間隔基數目之比為1:1。

在另一具體實施例中，各第二類型官能化基團類似共價結合到一個第二類型惰性間隔基，使第二類型官能化基團數目對第二類型惰性間隔基數目之比為1:1。

另外應懂得，"複數"組分用於包括相同或不同組成之組分。因此，例如，在一具體實施例中，官能化聚合物可具有具相互相同組成之第一類型官能基，而在另一具體實施例中，官能化聚合物可具有具不同組成之第一類型官能基，這產生具有具不同組成之第一類型官能基之聚合物金屬錯合物。本發明進一步包括具有相同和不同組成之第二

類型官能基。

為製造官能化聚合物，可用習知聚合技術使具有與間隔基結合的所需官能基之單體聚合。或者，可生成具有經共價結合到第一反應性基團之間隔基之聚合物。為將官能基加到聚合性主鏈，可使具有該官能基和第二反應性基團之化合物與具有第一反應性基團之聚合物反應。例如，可使具有該官能基和鹵氣基團之化合物與具有結合到羥基官能基之間隔基之聚合物反應，以在間隔基和官能基之間形成酯連接。或者，鹵氣基團可為聚合物上結合到間隔基之官能基，並可使其與具有羥基之化合物反應。可在有機化學文獻中得到多種合成路徑。

對於本發明之聚合性金屬錯合物材料，第一類型官能基密度由聚合物中具有第一類型官能基之單體("第一類型官能單體")對不具有該官能基之單體("無官能單體")之相對比例決定。通常，第一類型官能單體對無官能單體之比可在約100:0(沒有無官能單體)至0.1:99.9之範圍內。通常，以聚合性金屬錯合物之總重量計，聚合性金屬錯合物中金屬之量為約0.1至10重量%。

II. 前驅體金屬化合物

前驅體金屬化合物為將要配位到官能化聚合物上第一類型官能基者，並提供所需性質、發光和/或在最終聚合性金屬錯合物中傳輸電荷。前驅體金屬化合物可為視需要在額外配位體存在的簡單金屬鹽，或者可為金屬錯合物。在某些情況下，前驅體金屬錯合物可以一種以上的異構形式存

在，或可存在不同錯合物之混合物。應懂得，"前驅體金屬化合物"用於包括化合物和/或異構體之混合物。亦可使二或多種不同金屬配位到官能化聚合物。

適宜金屬錯合物包括和產生高光致發光量子產率、較佳大於10%的金屬/配位體組合。一些典型實例包括喹啉根或多齒席夫(Schiff)鹼配位體之Al或Zn錯合物。更佳為亦產生短壽(即，小於10微秒)三重激發態之金屬/配位體組合。一些實例為具有環金屬化配位體(如苯基吡啶)、亞胺配位體(如聯吡啶)或膦配位體(如三苯膦)之貴金屬(如Ir、Pt、Ru、Re、Os或Au)錯合物；以及與乙醯丙酮根衍生的配位體組合之稀土金屬(如Eu和Tb)。

本發明之聚合性金屬錯合物將按照四種代表類型金屬描述：鏷系、鉍、鉑和鋁。

1. 鏷系金屬

在聚合性金屬錯合物中，鏷系金屬較佳配位到至少一個選自下列之配位體，具有圖4中所示式XIII之氧化單膦；具有圖4中所示式XIV之二氧化雙膦，其中在式XIV中，x為2，y為1，且r為1，或者x為1，y為2，且r為0；具有圖4中所示式XIV之二氧化叁膦，其中在式XIV中，x為1，y為2，且r為0；具有圖4中所示式XV之氧化-硫化雙膦；具有圖5中所示式XVI、式XVII或式XVIII之N-氧化吡啶；具有圖5中所示式XIX之氧化膦-N-氧化吡啶；具有圖6中所示式XX之單亞胺以及具有圖6中所示式XXI之二亞胺，其中：

在各式XIII、XIV和XV中：

Q^2 在各出現處相同或不同，且係選自 $C_6H_5F_{5-s}$ 和 $C_n(H+F)_{2n+1}$ ，

n 為 1 至 12 之整數，且

s 為 0 或 1 至 5 之整數，

在式 XIII 中：

Z 係選自 Q^2 和吡啶基，

在各式 XIV 和 XV 中：

LG 在各出現處相同或不同，且係選自 $C_n(H+F)_{2n}$ 、伸芳基、伸環雜烷基、伸雜芳基、伸烷基伸雜芳基、二茂鐵二基及 o -碳硼烷二基之連接基團，

在式 VIV 中：

r 在各出現處相同或不同，且為 0 或 1，

x 為 1 或 2，且

y 為 1 或 2，但其限制條件為 $x+y=3$ ，

在各式 XVI 至 XXI 中：

R^1 係如上所定義者，

在式 XIX 中：

m 為 0 或 1 至 12 之整數。

在本文中，"氧化膦配位體"指具有一或多個氧化膦基之配位體，後文稱為 " $P(O)$ "。"氧化-硫化雙膦配位體"指具有一個氧化膦基和一個硫化膦基之配位體，其中硫化膦基在後文稱為 " $P(S)$ "。"N-氧化吡啶配位體"指具有經取代或未經取代 N-氧化吡啶片段之配位體。"氧化膦-N-氧化吡啶"指具有一個氧化膦基和一個 N-氧化吡啶片段之配位體。

適合氧化單磷配位體之實例包括：

叁(五氟苯基)氧化磷[tpfpO]；

(二苯磷甲基)二苯氧化磷[dppmO]；

(二苯磷乙基)二苯氧化磷[dppeO]；

(二苯磷丙基)二苯氧化磷[dpppO]；

(二苯磷丁基)二苯氧化磷[dppbO]；

雙(二苯磷甲基)苯基氧化磷[bisdppmO]；及

雙(二苯磷乙基)苯基氧化磷[bisdppeO]。

適合二氧化二磷配位體之實例包括：

二氧化雙(二苯磷基)甲烷[dppmO₂]；

二氧化1,2-雙(二苯磷基)乙烷[dppeO₂]；

二氧化1,3-雙(二苯磷基)丙烷[dpppO₂]；

二氧化1,4-雙(二苯磷基)丁烷[dppbO₂]；

二氧化1,1'-雙(二苯磷基)二茂鐵[dppFeO₂]；

二氧化1,2-雙(二(五氟苯基)磷基)乙烷[F5dppeO₂]；及

二氧化雙(二苯磷乙基)苯基磷[bisdppeO₂]。

其中複數名詞"氧化物"用於表示可能且可存在多個異構體。

單齒磷之氧化物、二齒磷之二氧化物(dppfcO₂和dppcbO₂除外)以及三齒磷之三氧化物一般由在乙醇中用水性過氧化氫氧化對應磷製備，如 Ellermann, J.; Schirmacher, D. Chem. Ber. 1967, 100, 2220; Siegl, W. O. ; Lapporte, S. J.; Collman, J. P. Inorg. Chem. 1971, 10, 2158; Lindner, E.; Beer, H. Chem. Ber. 1972, 105, 3261所述。過氧化氫氧化亦

用於製備 dppcbO_2 ，但在室溫於 THF 中製備。

單氧化雙膦可在鹼存在下由用 1,2-二溴乙烷選擇性 Pd 催化雙相厭氧氧化對應二齒膦合成，如 Grushin, V. V. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 5831; 美國專利第 5919984 號，1999 中所述。該 Pd 催化氧化亦用於製備 dppfcO_2 。

可由在有機化學文獻中得到的多種合成路徑使氧化膦基結合到聚合性主鏈。

適合 N-氧化物配位體之實例包括(但不限於)：

N-氧化吡啶 [pyO]；

3-氰基-N-氧化吡啶 [CNpyO]；和

雙(N-氧化)聯吡啶 [bipyO₂]。

一些 N-氧化化合物在市面上有售。其他可由用氧化劑(如，過氧化氫)氧化含氮配位體製造。

可用已知合成技術使 N-氧化物結合到聚合性主鏈。在某些例中，可使含氮配位體結合且然後氧化。

適合單亞胺之實例包括：

3-氰基吡啶 [3-CNpy]；

2-二甲胺基吡啶 [2-dmapy]；

異喹啉 [isoq]；

4-第三丁基-吡啶 [4-tbpy]；

4-苯基吡啶 [4-phpy]；及

2-(2-噻吩基)吡啶 [2-tpy]。

適合二亞胺之實例包括

5,5'-雙(三氟甲基)-2,2'-聯吡啶 [FMbipy]；

4,4'-雙(2-三氟甲基苯基)-2,2'-聯吡啶[2-FMPbipy]；

4,4'-雙(3-三氟甲基苯基)-2,2'-聯吡啶[3-FMPbipy]；及

雙(4-氟苯基)-2,2'-聯吡啶[FPbipy]。

在某些例中，二亞胺和單亞胺配位體在市面上有售，例如，自阿瑞化學公司(威斯康辛州，密爾瓦基)[Aldrich Chemical Company(Milwaukee, WI)]。製備"FMbipy"可根據：Furue, Masaoki; Maruyama, Kazunori; Oguni, Tadayoshi; Naiki, Masahiro; Kamachi, Mikiharu. Inorg. Chem. 1992, 31(18), 3792-5。"2-FMPbipy" "3-FMPbipy"及"FPbipy"可由鈴木(Suzuki)偶合根據類似文獻步驟製備，文獻步驟可發現於：Damrauer, Niels H.; Boussie, Thomas R.; Devenney, Martin; McCusker, James K. J. Am. Chem. Soc. 1997, 119(35), 8253-8268。

上述配位體可單獨加入，或者它們可作為第一類型官能基存在於聚合物上。其餘配位部位較佳由 β -烯醇根配位體占據。正如其他配位體， β -烯醇根配位體可單獨或作為第一類型官能基存在於聚合物上。

β -烯醇根配位體一般具有圖7中所示之式XXII，其中 R^3 在各出現處相同或不同。 R^3 基團可為氫、鹵素、經取代或未經取代烷基、芳基、烷芳基或雜環基或 OR^2 基團，其中 R^2 係如上所定義者。相鄰的 R^3 基團可結合成可經取代的5-和6-員環。較佳 R^3 基團係選自H、F、 $C_n(H+F)_{2n+1}$ 、 $-OC_n(H+F)_{2n+1}$ 、 $-OC_n(H+F)_{2n-}$ 、 $-C_6H_5$ 、 $-C_4H_3S$ 及 $-C_4H_3O$ ，其中n為1至12之整數，較佳1至6。

β -烯醇根配位體係衍生自 β -二羰基母體配位體化合物。
適合 β -二羰基母體配位體化合物之實例包括下列化合物。 β -
烯醇根形式的縮寫以下在括弧中給出：

2,4-戊二酮根[acac]；

1,3-二苯基-1,3-丙二酮根[DI]；

2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮根[TMH]；

4,4,4-三氟-1-(2-噻吩基)-1,3-丁二酮根[TTFA]；

7,7-二甲基-1,1,1,2,2,3,3-七氟-4,6-辛二酮根[FOD]；

1,1,1,3,5,5,5-七氟-2,4-戊二酮根[F7acac]；

1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-戊二酮根[F6acac]；及

1-苯基-3-甲基-4-異丁醯基-吡唑啉酮根[FMPB]。

β -二羰基母體化合物一般在市面上有售。
F7acac(1,1,1,3,5,5,5-七氟-2,4-戊二酮根)($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CFHC}(\text{O})\text{CF}_3$)可以全氟戊烯-2與氨反應且隨後水解為基礎用二步驟合成法製備。由於其易水解，所以該化合物可在無水條件下貯存和反應。

2. 鋇

具有鋇金屬之聚合性金屬錯合物較佳用前驅體鋇化合物製造，前驅體鋇化合物為具有至少一個配位體L之錯合物，該配位體係選自圖8中所示之式XXIII至XXVII及圖9中所示之式XXVIII至XXXXII，其中：

在任何式XXIII至XXXII中各出現處：

R^4 在各出現處相同或不同，且係選自H、D、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 OR^5 、 SR^5 、 $\text{N}(\text{R}^5)_2$ 、F、 $\text{C}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$ 、 $\text{OC}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$ 以及

OCF_2Y ，或者相鄰的 R_4 對可結合成5-或6-員環；

R^5 在各出現處相同或不同，且為H或 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ；

n 為1至12之整數；且

Y 為Cl或Br；且

在任何式XXVIII至XXXII中各出現處：

A 為S或 NR^5 ；

在任何式XXVII和式XXXII中各出現處：

E^1 至 E^4 相同或不同，且為N或 CR^6 ，且其限制條件為至少一個E為N；且

R^6 在各出現處相同或不同，且係選自H、D、 SR^5 、 $\text{N}(\text{R}^5)_2$ 、F、 $\text{C}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$ 、 $\text{OC}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$ 以及 OCF_2Y ，或者相鄰的 R^6 對可結合成5-或6-員環。

具有圖8中所示式XXIII之配位體L係衍生自苯基基吡啶化合物。具有圖8中所示式XXIV之配位體L係衍生自苯基-噻啉化合物。具有圖8中所示式XXV或式XXVI之配位體L係衍生自苯基-異噻啉化合物。具有圖8中所示式XXVII之配位體L係衍生自苯基-二噻啉化合物或具有2或更多氮原子的類似物。在式XXIII至式XXVII中，較佳在一個環上有至少一個選自F、 $\text{C}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$ 及 $\text{OC}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$ 之取代基。

具有圖9中所示式XXVIII之配位體L係衍生自噻吩基(當A為S時)或吡咯基-吡啶(當A為 NR^5 時)化合物。具有圖9中所示式XXIX之配位體L係衍生自噻吩基-或吡咯基-噻啉化合物。具有圖9中所示式XXX或式XXXI之配位體L係衍生自噻吩基-或吡咯基-異噻啉化合物。具有圖9中所示式XXXII之

配位體L係衍生自噻吩基-或吡咯基-二嗪化合物或具有2或更多氮原子的類似物。在式XXVIII至XXXII中，當A為 NR^5 時，較佳 R^5 為 CH_3 。較佳噻吩基或吡咯基環上的所有取代基為H或D。在一個含氮環上有至少一個選自F、 $\text{C}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$ 及 $\text{OC}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$ 之取代基亦佳。

母體配位體化合物HL一般可由標準鈹催化的鈴木或庫馬達(Kumada)交聯對應雜環芳基氯與有機硬硼酸或有機鎂反應劑製備，如O. Lohse, P. Thevenin, E. Waldvogel Synlett, 1999, 45-48所述。該反應用圖10中反應式(1)中的苯基-異噻啉說明，其中 R^1 係如上所定義者。

更佳前驅體鋇錯合物為具有L類型配位體之鋇二聚物。二聚物可為具有圖11中所示式XXXIII或具有圖11中所示式XXXIV之二羰橋接二聚物，其中：

在式XXIII和式XXXIV中：

L在各出現處相同或不同，且係選自如上所定義的圖8中所示式XXIII至XXVII及圖9中所示式XXVIII至XXXII，且

在式XXXIV中：

$\text{R}^7 = \text{H}、\text{CH}_3 \text{ 或 } \text{C}_2\text{H}_5。$

具有式XXXIII之二羰橋接二聚物一般可由在適合溶劑(如，2-乙氧基乙醇)中使水化三氯化鋇與HL配位體前驅體反應製備。這用圖11所示反應式(2)中的噻吩基-吡啶配位體說明。具有式XXXIV之羰橋接二聚物一般可由使水化三氯化鋇與HL配位體前驅體反應且然後加入NaOH製備。可在進一步反應之前將此等二環金屬化錯合物分離及(視需要)純

化。

3. 鉑

具有鉑金屬之聚合性金屬錯合物較佳用前驅體鉑化合物製造，前驅體鉑化合物為具有至少一個配位體L之錯合物，該配位體係選自如上所述的圖8中所示之式XXIII至XXVII及圖9中所示之式XXVIII至XXXXII。較佳前驅體鉑錯合物為具有圖12中所示式XXXV的L類型配位體之鉑二氯橋接二聚物，其中各L可相同或不同。具有式XXXV之二氯橋接二聚物一般可由在適合溶劑(如，氯苯或2-乙氧基乙醇)中於氯化銨鹽(如，四丁基氯化銨)存在下使二氯化鉑與HL配位體前驅體反應製備。這用圖12所示反應式(3)中的噻吩基-吡啶配位體說明。可在進一步反應之前將橋接二氯錯合物分離及(視需要)純化。

4. 鋁

較佳前驅體鋁化合物為包含多齒席夫鹼配位體之錯合物。席夫鹼為藉由醛或酮衍生物和一級胺間的縮合反應製備之化合物。藉由選擇各種不同多元胺和醛或酮，可產生多組多齒陰離子性配位體。較佳席夫鹼配位體種類式XXXVI顯示於圖13中，其中A¹代表衍生自多元胺反應劑之橋接基團，並可為烷基、環烷基或芳基；R⁸和A⁹代表水楊醛反應劑苯基上的取代基，並可為烷基或芳基。適合席夫鹼配位體之實例於以下表1中給出。

表 1

配位體	A ¹	R ⁸	R ⁹
1-a	1,2-苯基	3,5-二-第三丁基	3,5-二-第三丁基
1-b	順-1,2-環己基	3,5-二-第三丁基	3,5-二-第三丁基
1-c	反-1,2-環己基	3,5-二-第三丁基	3,5-二-第三丁基

一種有用前驅體鋁錯合物可由在己烷或甲苯溶劑中將1莫耳當量三乙基鋁加到席夫鹼化合物製造。這生成乙基鋁席夫鹼錯合物。

III. 聚合性金屬錯合物

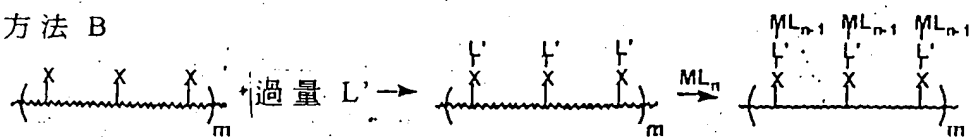
為製備聚合性金屬錯合物，一般將前驅體金屬化合物加到將要配位的官能化聚合物。官能化聚合物的具體選擇依賴要加的前驅體金屬化合物性質。可使一種以上的金屬配位到單官能化聚合物。

金屬-配位體前驅體錯合物結合到聚合性主鏈的一般手段包括兩種不同方法。兩種均需要使用包含附加到基本聚合物鏈(主鏈)的路易絲鹼官能(X)之聚合物衍生物。該官能可為(方法a，如下所示)直接配位到金屬的第一類型官能基，因此使其為金屬基本配位球中的配位體(具有額外配位體，L_n)。或者，(方法B，下示)聚合物官能可共價結合在配位體(L')上的最接近部位，配位體(L')為基本配位體球的組成部分(具有額外配位體，L_n)。

方法 A



方法 B



可用任一種方法附加任何金屬-配位體電荷轉移(MLCT)發射劑(包括 Re-、Ru-及 Os-二亞胺和 Rh-、Ir-、Pd-及 Pt-苯基吡啶基錯合物)和內配位體電荷轉移發射劑錯合物(包括 Al 和 Zn 席夫鹼錯合物)或任何鐳系(原子)發射劑錯合物(包括 Eu 乙醯丙酮根錯合物)。例如，聚合物結合的路易絲鹼可直接結合到金屬或經由自聯吡啶或苯基吡啶配位體附加的受體官能結合。

這可明確用 $[\text{Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-聯吡啶基})\text{L}]$ 發射劑說明。可用方法 A 使聚合物結合的芳基磺酸鹽(酯)官能直接配位到 Re。或者，可用方法 B 使聚合物結合的羥乙基官能與具有自吡啶基碳原子附加的羧酸官能之 2,2'-聯吡啶基衍生物縮合。確切反應條件隨所用具體物質而變化。一般適度加熱，如在具有 100°C 或更小沸點的溶劑中回流。然後可由標準溶劑去除和純化步驟回收反應產物。

為製備聚合性鐳系錯合物，一般可在其他氧化膦、N-氧化或二亞胺配位體存在下將簡單金屬鹽(如，鹵化鹽或乙酸鹽)加到具有 β -二羰基官能基之聚合物。可使用溶劑，如二氯甲烷。或者，可將具有 β -二羰基之鐳系錯合物加到具有二亞胺官能基之聚合物(如菲咯啉或聯吡啶)、氧化膦官能基或 N-氧化物官能基之聚合物。

聚合性鋁和鉑錯合物最便利自前驅體金屬二聚物(式XII、XIV或XV)和具有 β -二羰基官能之聚合物製備。這用圖14中所示反應式(4)中的鋁錯合物說明。反應速率極依賴溶劑性質。在THF中需要數天；在二氯甲烷中需要數小時。

聚合性鋁錯合物最便利自乙基鋁席夫鹼前驅體錯合物和酸性官能化聚合物製備。這用如圖15中反應式(5)所示的反應方案說明。

在此反應方案中， Q^4H 代表用羧酸或磺酸基官能化的聚合物。在乙基錯合物與酸官能反應時，乙烷放出，且聚合性酸之共軛鹼(Q^4)變為結合到鋁。

本發明之聚合性金屬錯合物一般可自習知溶劑塗覆。所用溶劑依賴聚合性主鏈性質。對於聚芴主鏈，可使用如四氫呋喃、甲苯、氯苯、氯仿及二氯甲烷之溶劑。

在一具體實施例中，較佳聚合性主鏈為聚芴。芴類型單體之共聚物一般可由三種已知合成路徑製備。在第一合成方法中，如亞馬莫托(Yamamoto)，聚合物學進展(Progress in Polymer Science)，第17冊，第1153頁(1992)中所述，單體單位之二鹵(較佳二溴)衍生物與化學計量的0價鎳化合物[如，雙(1,5-環辛二烯)鎳(0)]反應。在第二方法中，如克倫(Colon)等人，聚合物學刊(Journal of Polymer Science)，部分A，聚合物化學版，第28冊，第367頁(1990)中所述，單體單位之二鹵(較佳二溴)衍生物在能夠將二價鎳離子還原成0價鎳的化學計量物質存在下與催化量Ni(II)化合物反應。適合物質包括鋅、鎂、鈣和鋰。在第三合成方法中，如美

國專利第5,962,631號及已公開的PCT申請案第WO 00/53565號中所述，一種單體單位之二鹵衍生物在0價鈀催化劑(如，肆(三苯膦)Pd)存在下與另一種具有兩個反應性基團(選自硼酸、硼酸酯和硼烷)之單體單位之衍生物反應。該第三反應可在雙相媒介物中進行。

較佳金屬為具有一或多種選自式XXIII至式XXXII之配位體之Ir和Pt。

V.發光物質

本發明之聚合性金屬錯合物用作發光物質，因為共軛聚合物之電荷傳輸和處理性能與發光效率和金屬錯合物發射劑之顏色組合。

本發明之發光物質包含至少一種上述聚合性金屬錯合物組合物。發光物質可展示光致發光，其中發光自施加可見、紅外或紫外輻射產生，通常為紫外輻射。或者，發光物質可展示電致發光，其中發光自施加電場產生。在另一具體實施例中，發光物質可展示電致發光和光致發光二者。

在本發明之聚合性金屬錯合物中，金屬錯合物部分之電子性能由於第一類型惰性間隔基不與共軛聚合性主鏈配合。聚合性金屬錯合物之發光性能因此主要由選擇金屬和配位的配位體支配。在聚合性金屬錯合物中，較佳約0.1%至約20%之單體單位具有已結合的金屬，更佳約0.5至10%。可使一種以上的金屬前驅體錯合物與發射一種以上顏色的官能化聚合物組合。但較佳將一種金屬前驅體錯合物

與該官能化聚合物組合。

VI. 電子裝置

本發明之電子裝置有用展示光致發光和/或電致發光性能。它們可用於以下進一步討論的發光二極體、光電二極體、光電檢測器、用作光電導體、用於靜電印刷及照明裝置。

發光二極體稱為LEDs，或在活性物質為有機物質時稱為OLEDs。如上所述，OLEDs一般具有其中有機活性層夾在兩個電接觸層之間的結構。OLEDs通常具有額外電洞傳輸及電子傳輸層。一般結構顯示於圖16中。裝置100具有一陽極層110及一陰極層150。與陽極相鄰的為包含電洞傳輸物質之選擇性層120。與陰極相鄰的為包含電子傳輸物質之選擇性層140。在陽極或電洞傳輸層和陰極或電子傳輸層之間為發射層130。當如圖16中所見施加電壓時，電子和電洞以箭頭所示方向移動。電子和電洞在發光層中組合以形成激發態，有時稱為激子。光子160係自激子發射。激子亦可由非輻射過程衰減。此亦稱為猝滅。

本發明之聚合性金屬錯合物特別在OLED發射層中用作活性物質。

在發射層包括聚合性金屬錯合物時，可在具有聚合性-金屬錯合物的發射層中存在額外物質。例如，可存在發光染料以改變發射顏色。

聚合性金屬錯合物亦可用作電荷傳輸物質。電荷傳輸物質可為電洞傳輸物質或電子傳輸物質。在此，電洞傳輸物

質定義為能夠接收正電荷並以相對較高效率和小損失將其移動通過物質厚度之物質。電子傳輸物質定義為能夠接收負電荷並以相對較高效率和小損失將其移動通過物質厚度之物質。一些物質可傳輸電子和電洞二者，且更靈活使用。

為取得高LED效率，電洞傳輸物質之HOMO(最高占據分子軌道)應與陽極的功量一致，電子傳輸物質之LUMO(最低未占據分子軌道)應與陰極的功量一致。物質的化學相容性和處理性亦為選擇電子和電洞傳輸物質中的重要考慮。

除聚合物金屬錯合物外，其他適合電荷傳輸物質包括(但不限於)用於選擇性層120的電洞傳輸物質，如科克-奧斯默化學技術百科全書(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology)，第四版，第18卷，第837-860頁，1996，Y. 王(Wang)所列。可使用電洞傳輸分子和聚合物二者。常用電洞傳輸分子為：N,N'-二苯基-N,N'-雙(3-甲基苯基)-[1,1'-聯苯]-4,4'-二胺(TPD)、1,1-雙[(二-4-甲苯胺基)苯基]環己烷(TAPC)、N,N'-雙(4-甲基苯基)-N,N'-雙(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)聯苯]-4,4'-二胺(ETPD)、肆(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺(PDA)、 α -苯基-4-N,N-二苯胺基苯乙烯(TPS)、對-(二乙胺基)苯甲醛二苯胺(DEH)、三苯胺(TPA)、雙[4-(N,N-二乙胺基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP)、1-苯基-3-[對-(二乙胺基)苯乙烯基]-5-[對-(二乙胺基)苯基]吡啶啉(PPR或DEASP)、1,2-反-雙(9H-吡啶-9-基)環丁烷(DCZB)、N,N,N',N'-肆(4-甲基苯基)-(1,1'-聯苯)-4,4'-

二胺(TTB)以及卟啉系化合物(如，酞菁銅)。常用電洞傳輸聚合物為聚乙烯基吡啶(PVK)、(苯基甲基)聚矽烷、聚(3,4-乙二氧基噻吩)(PEDOT)及聚苯胺(PANI)。藉由將電洞傳輸分子(如上所述者)摻入聚合物(如聚苯乙烯和聚碳酸酯)，可獲得電洞傳輸聚合物。。

適合電子傳輸物質的其他實例(用於選擇性140)包括，金屬螯合的類喔星化合物，如叁(8-羥基喹啉根)合鋁(Alq_3)；以菲咯啉為基礎的化合物，如2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DDPA)或4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DPA)；及唑化合物，如2-(4-聯苯基)-5-(4-第三-丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)、4,4'-N,N'-二吡啶聯苯(BCP)及3-(4-聯苯基)-4-苯基-5-(4-第三-丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)。層140可用於促進電子傳輸，且亦作為緩衝層或限制層抑制在層界面激子猝滅。該層較佳促進電子遷移並減少激子猝滅。

OLED中的其他層選自任何用於此等層的已知物質。陽極110為對注入正電荷載流子特別有效的電極。它可由(例如)含金屬、混合金屬、合金、金屬氧化物或混合金屬氧化物之物質組成，或可為導電聚合物。適合金屬包括如元素週期表(通用IUPAC格式)所示的第11族金屬、第4、5和6族中的金屬及第8-10族過渡金屬。如果要使陽極發光，則可使用第2、3、4、13和14族金屬之混合金屬氧化物(如氧化錫銦)或導電聚合物(如，聚苯胺)。陽極和陰極之至少一者應為至少部分透明，以允許觀察到所產生的光。

陰極150為對注入電子或負電荷載流子特別有效的電極。

陰極可為比陽極具有較低功量之金屬或非金屬。陰極所用物質可選自第1族鹼金屬(例如, Li, Cs)、第2族(鹼土)金屬、第12族金屬、鏷系及銲系。可使用如鋁、銦、鈣、鋇和鎂及其組合之物質。亦可使含Li化合物沈積於有機層和陰極層之間, 以降低工作電壓。

雖然官能層110至150分別作為單層顯示於圖16中, 但任何或所有此等可具有相同或不同物質的多層。

可藉由在適合基材上順序沈積單獨層製備OLED。可使用如玻璃和聚合性薄膜之基材。可用習知塗覆技術自溶於適合溶劑的溶液或分散液塗覆有機層。通常, 不同層具有以下範圍厚度: 陽極110, 500-5000 Å, 較佳1000-2000 Å; 選擇性電洞傳輸層120, 50-3000 Å, 較佳600-2000 Å; 發光層130, 10-1000 Å, 較佳100-800 Å; 選擇性電子傳輸層140, 50-1000 Å, 較佳200-800 Å; 陰極150, 200-10000 Å, 較佳300-5000 Å。裝置中電子-電洞重組區域的定位及因此裝置的發射光譜可能受各層相對厚度影響。因此, 應選擇電子-電洞傳輸層的厚度, 以使電子-電洞重組區域處於發光層中。所需層厚度比依賴所用物質的確切性質。

應懂得, 用本發明聚合性-金屬錯合物製造的裝置之效率可進一步由使裝置中的其他層最佳化改良。例如, 可使用更有效陰極, 如Ca、Ba或Li。亦可應用成形基材及使工作電壓降低或增加量子效率的新穎電洞傳輸物質。亦可加入額外層, 以適應不同層的能級並有利於電致發光。

實例

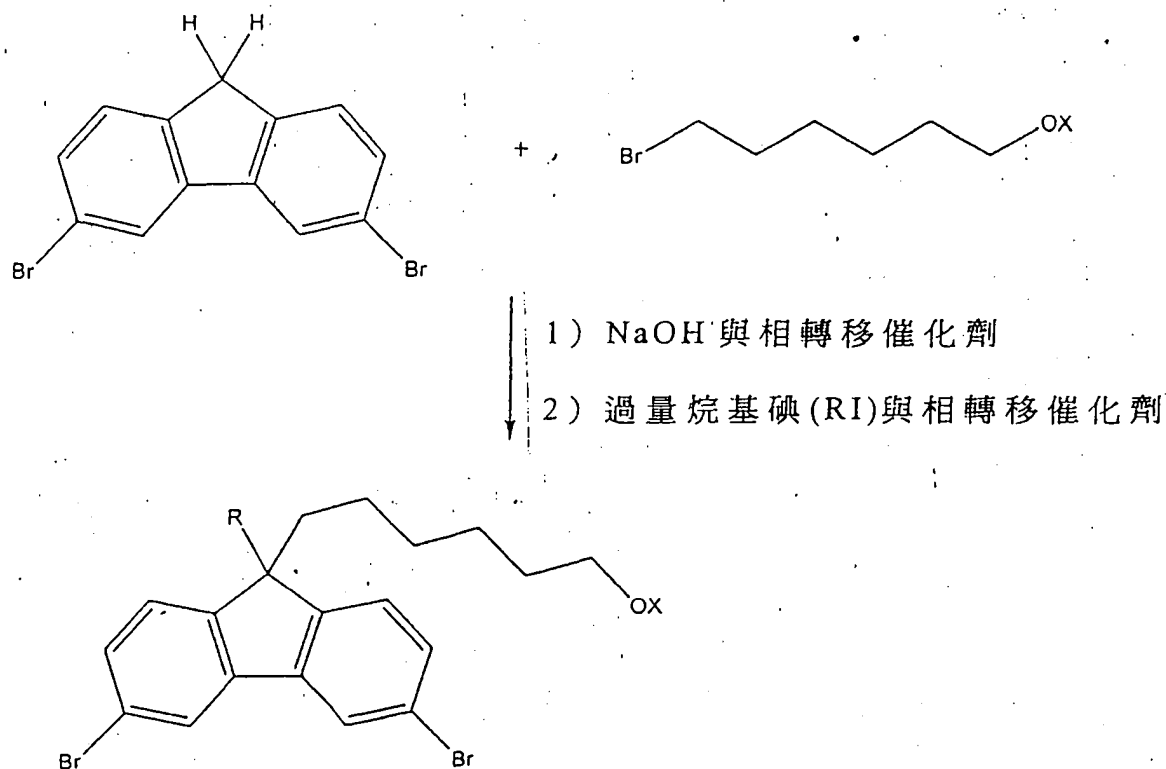
以下實例說明本發明的某些特徵和優點。它們用於說明而非限制本發明。除非另外指明，所有百分比均以重量計。

實例1(預示性實例)

本實例說明生成官能化共軛聚合物。

芴單體由二溴芴與具有經保護醇基(-OX¹)之溴烷醇反應製備。醇基由任何熟諳此藝者已知的標準技術保護。保護基X¹可為(例如)吡喃醚(-OTHP，其中THP為四氫吡喃)或甲矽烷醚(-OSiR₃，其中R為龐大烷基，如第三丁基或異丙基)。

如以下反應式6中所示，在第一步驟中，3,6-二溴芴與用THP保護的6-溴己醇用氫氧化鈉鹼在相轉移催化劑條件下反應，以得到經己醇衍生的芴單體。在第二步驟中，初始產物同樣在相轉移條件下與過量烷基碘反應。



反應式6

其中R為具有1至12個碳原子之烷基。

實例 2

本實例說明製備羥二聚物 $[\text{IrOH}\{2-(2,4\text{-二氟苯基})\text{-異喹啉}\}_2]_2$ 作為前驅體銦錯合物。

1-(2,4-二氟苯基)-異喹啉：

在 N_2 下將 2,4-二氟苯基硼酸 (阿瑞化學公司 (Aldrich Chemical Co.)，13.8 克，87.4 毫莫耳)、1-氟異喹啉 (阿瑞化學公司，13 克，79.4 毫莫耳)、肆(三苯膦)鉀(0) (阿瑞，3.00 克，2.59 毫莫耳)、碳酸鉀 (EM 科學公司 (EM Science)，24.2 克，175 毫莫耳)、水 (300 毫升) 及二甲氧基乙烷 (阿瑞，300 毫升) 攪拌回流 20 小時，在此時間後將混合物冷卻至室溫，並分離有機和水性層。水性層用 3×150 毫升乙醚萃取，合併的有機部分用硫酸鈉乾燥、過濾，並將濾液蒸發至乾。粗物質在矽膠柱上分析，首先用 4:1 己烷/ CH_2Cl_2 溶離催化劑副產物，最後用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (9.5:0.5，產物 $R_f=0.7$) 溶離產物。收集純產物部分並在真空乾燥，以提供 17.7 克 (92% 分離產率) 淺黃色固體，>95% 純度 (NMR 譜)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 296 K, 300 MHz): δ 8.61 (1H, d, $J=5.7$ Hz), 7.89 (1H, d, $J=8.2$ Hz), 7.67-7.85 (3H, m), 7.52-7.63 (2H, m), 6.95-7.12 (2H, m) ppm。 ^{19}F NMR (CDCl_3 , 296 K, 282 MHz) δ -109.01 (1F, brs), -109.87 (1F, d, $J_{\text{F-F}}=8.5$ Hz)。

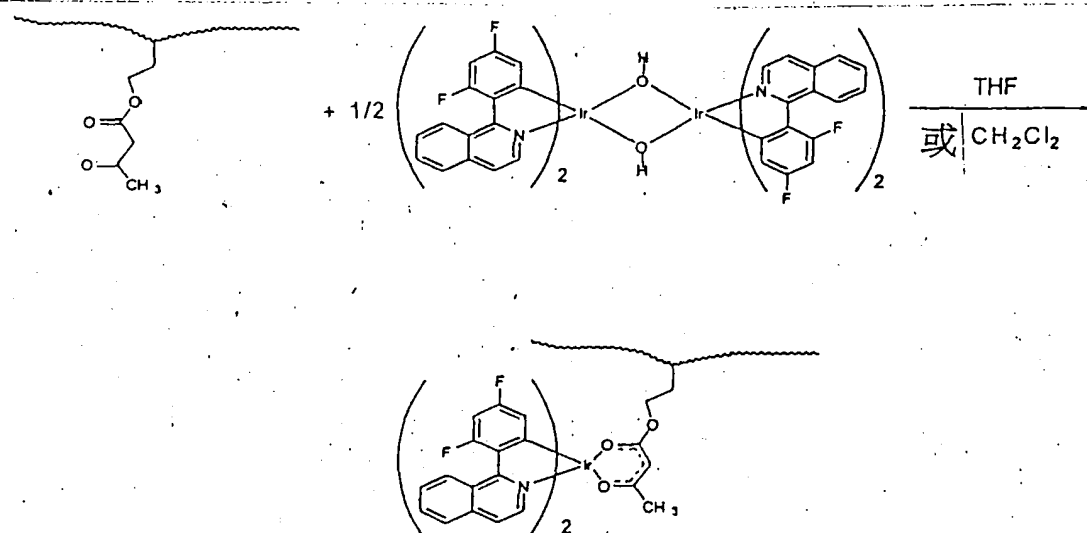
 $[\text{IrOH}\{1-(2,4\text{-二氟苯基})\text{-異喹啉}\}_2]_2$ ：

將 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir；500 毫克)、自上獲得的 1-(2,4-二氟苯基)-異喹啉 (800 毫克)、水 (5 毫升) 和 2-乙氧基乙醇 (20 毫升) 在回流下劇烈攪拌 4.5 小時。加入 NaOH (2.3 克) 溶於 (5 毫

升)之溶液後，加入20毫升水，在回流下將混合物攪拌2小時。將混合物冷卻至室溫，用50毫升水稀釋並過濾。將固體與30毫升1,2-二氯乙烷和水性NaOH(2.2克，溶於8毫升水)劇烈攪拌6小時。自混合物蒸去有機溶劑，留下紅色固體於水性相之懸浮液。將紅色固體由過濾分離、徹底用水清洗並在真空下乾燥，以產生銦羰二聚物。

實例3(預示性實例)

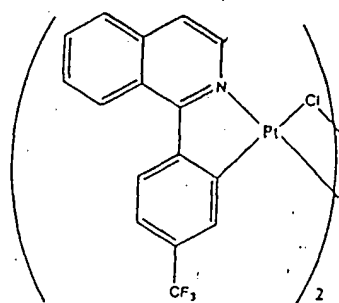
如以下反應式7中所示，將半當量(每共軛聚合物官能基)自實例2的銦羰二聚物前驅體錯合物溶於含自實例1共軛官能化聚合物之THF。加入過量碳酸鈉，將混合物在氮氣下攪拌並溫熱24小時。將溶液冷卻，蒸去溶劑以留下固體殘餘物，殘餘物徹底用二氯甲烷萃取。然後將溶液蒸發，乾燥得到所需Ir官能化聚合性物質，該物質將為紅色發射劑。



反應式7

實例 4

本實例說明製備以下式 XXXVIII 中所示的鉑前驅體錯合物：

式 XXXVIII1-(4-三氟甲基苯基)-異喹啉：

此係用 4-三氟甲基苯基硼酸根據實例 2 中所述步驟製備。

[PtCl{2-(4-三氟甲基苯基)異喹啉}2]2：

在氮氣下使自上獲得的 2-(4-三氟甲基苯基)-異喹啉 (6.8 毫莫耳)、二氯化鉑 (II) [斯翟姆化學公司 (Strem Chemicals), 6.2 毫莫耳]、無水氯化四丁銨 (阿瑞化學公司, 171 毫克, 0.62 毫莫耳) 及氯苯 (阿瑞) 回流 15 小時, 在此時間後將所得沈澱產物由過濾分離、用甲醇清洗並在真空下乾燥, 以作為灰白色固體提供所需產物。

實例 5 (預示性實例)

將半當量 (每共軛聚合物官能基) 自實例 4 的鉑二氯二聚物前驅體錯合物溶於含自實例 1 共軛官能化聚合物的 2-乙氧基乙醇: 鄰-二氯苯之 1:5 混合物。加入過量碳酸鈉, 將混合物在氮氣下攪拌並加熱回流 24 小時。將溶液冷卻, 蒸去溶劑以留下固體殘餘物, 殘餘物徹底用二氯甲烷萃取。然後將

溶液蒸發，乾燥得到所需Pt官能化聚合性物質，該物質將為紅色發射劑。

實例6(預示性實例)

本實例說明形成薄膜OLED裝置。

使用具有約1000至1500 Å之ITO厚度之玻璃上氧化錫銦(ITO)之基材。將HT層旋塗於ITO基材上。HT層為2000 Å厚度之PEDOT(Baytron® P，自德國貝爾公司(Bayer, Germany))。將聚合性金屬錯合物(200毫克)溶於10毫升甲苯(0.5-2.0%重量/體積)，通過0.45微米濾器過濾，並旋塗到500至1000 Å厚度。對於陰極，在 1×10^{-6} 托(torr)真空下將Ba和Al層蒸氣沈積於EL層上。Ba層最終厚度為30 Å；Al層厚度為3000 Å。裝置性能用標準Si光電二極體在乾燥箱中檢驗。

實例7

本實例說明製備羥二聚物 $[\text{IrOH}\{1-(4\text{-第三丁基苯基})\text{-異喹啉}\}_2]_2$ 作為前驅體銻錯合物。

1-(4-第三丁基苯基)-異喹啉：

將4-第三丁基苯基硼酸(阿瑞化學公司，5.00克，30.56毫莫耳)、1-氯異喹啉(阿瑞化學公司，5.44克，30.56毫莫耳)、肆(三苯膦)鈀(0)(阿瑞，800毫克，0.69毫莫耳)、碳酸鉀(EM科學公司，12.5克，23.4毫莫耳)、水(50毫升)及二甲氧基乙烷(阿瑞，75毫升)在 N_2 下攪拌回流20小時，在此時間後將混合物冷卻至室溫，並分離有機和水性層。水性層用3×75毫升乙醚萃取，合併的有機部分用硫酸鈉乾燥、過

濾，並將濾液蒸發至乾。粗物質在矽膠柱上分析，首先用 4:1 己烷/二氯甲烷溶離催化劑副產物，最後用二氯甲烷/MeOH(9.5:0.5，產物 $R_f=0.7$)溶離產物。收集純產物部分並在真空乾燥，以提供 4.5 克 (56% 分離產率) 淺黃色固體，>95% 純度 (NMR 譜)。 ^1H NMR(CDCl_3 , 296 K, 300 MHz): $\delta=8.58(1\text{H}, \text{d}, J=5.70 \text{ Hz})$, $8.15(1\text{H}, \text{d}, J=8.5 \text{ Hz})$, $7.83(1\text{H}, \text{d}, J=8.5 \text{ Hz})$, $7.5-7.7(7\text{H}, \text{m})$, $1.38(9\text{H}, \text{s})\text{ppm}$ 。

$[\text{IrCl}\{1-(4\text{-第三-丁基-苯基})\text{-異喹啉}\}_2]_2$:

將自上獲得的 1-(4-第三-丁基-苯基)-異喹啉 (1.00 克，3.82 毫莫耳)、 $\text{IrCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ (斯翟姆化學公司，633 毫克，1.79 毫莫耳) 和 2-乙氧基乙醇 (阿瑞化學公司，40 毫升) 攪拌回流 15 小時，在此時間後將混合物倒入等體積水。將所得橙色沈澱由過濾分離，用水清洗，並使其在真空乾燥。然後將固體再溶於二氯甲烷並使其通過矽膠墊。將紅色溶離的二氯甲烷溶液蒸發至乾，使所得固體懸浮於己烷。固體由過濾分離，以提供 650 毫克 (49%) 紅橙色固體，>95% 純度 (由 NMR 譜)。 ^1H NMR(CD_2Cl_2 , 296K, 300 MHz): $\delta=9.37(4\text{H}, \text{d}, J=6.5 \text{ Hz})$, $8.95(4\text{H}, \text{d}, J=8.2 \text{ Hz})$, $8.07(4\text{H}, \text{d}, J=8.5 \text{ Hz})$, $7.90(4\text{H}, \text{dd}, J=1.4 \text{ 和 } 8.2 \text{ Hz})$, $7.7-7.9(8\text{H}, \text{m})$, $6.94(4\text{H}, \text{dd}, J=2.0 \text{ 和 } 8.4 \text{ Hz})$, $6.86(4\text{H}, \text{d}, J=6.4 \text{ Hz})$, $5.92(4\text{H}, \text{d}, J=2.0 \text{ Hz})$, $0.81(36\text{H}, \text{s})\text{ppm}$ 。

$[\text{IrOH}\{1-(4\text{-第三丁基苯基})\text{-異喹啉}\}_2]_2$:

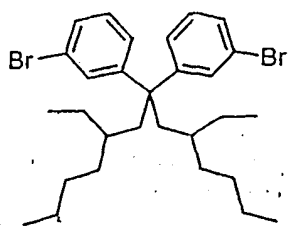
將圓底燒瓶用自上獲得的 $[\text{IrCl}\{1-(4\text{-第三-丁基-苯基})\text{-異喹啉}\}_2]_2$ (2.18 克，1.46 毫莫耳)、溶於水 (25 毫升) 的

NaOH(2.18克)且隨後用25毫升乙氧基乙醇填充。將混合物在回流下攪拌2小時。將所得棕色懸浮液冷卻至室溫，用100毫升水稀釋及過濾。將固體與46毫升1,2-二氯乙烷和水性NaOH(2.03克，溶於20毫升水)在回流下劇烈攪拌6小時。自混合物蒸去有機溶劑，留下棕色固體於水性相之懸浮液。將固體由過濾分離，徹底用水清洗並在真空下乾燥，作為深紅色固體產生 $[\text{IrOH}\{1-(4\text{-第三-丁基-苯基})\text{-異喹啉}\}_2]_2$ (2.108克，99%產率)。

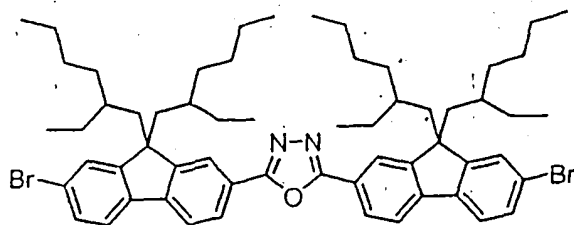
實例 8

本實例說明能夠轉化成官能化聚合物之聚合物。

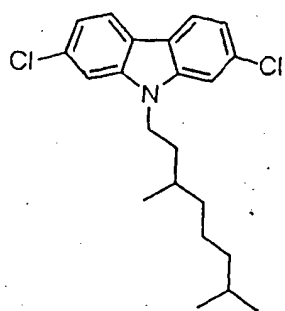
共聚用單體



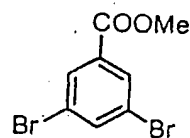
35 莫耳 %



40 莫耳 %



20 莫耳 %



5 莫耳 %

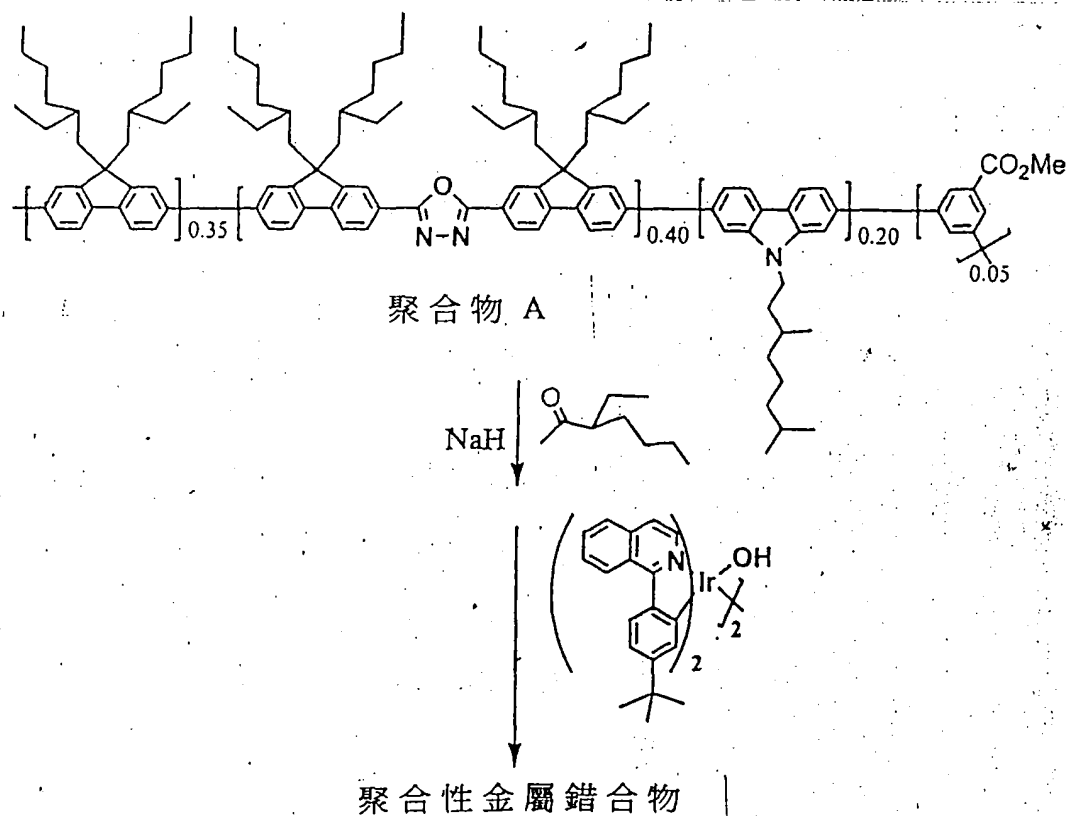
聚合物 A：

在惰性條件下，將 DMF (6 毫升) 加入配有攪拌棒且包含雙 (1,5-環辛二烯) 鎳 (0) (1.667 克，6.06 毫莫耳)、2,2'-聯吡啶 (0.947 克，6.06 毫莫耳) 及 1,5-環辛二烯 (0.656 克，6.06 毫莫耳) 之斯克倫克管。將產生的深藍色/紫色溶液在 60°C 攪拌 30 分鐘，然後由注射器加入第一單體 2,7-二溴-9,9-雙-(2-乙基己基)-9H-芴 (0.576 克，1.05 毫莫耳)、第二單體 2,5-雙-[7-溴-9,9-雙-(2-乙基己基)-9H-芴-2-基]-[1,3,4-]噁二唑 (1.206 克，1.20 毫莫耳)、第三單體 2,7-二氯-9-(3,7-二甲基辛基)-9H-吡啶 (0.217 克，0.60 毫莫耳) 及第四單體 3,5-二溴苯甲酸甲酯 (0.044 克，0.15 毫莫耳) 溶於甲苯 (25 毫升) 之溶液。然後將反應混合物於 75°C 攪拌 24 小時。將混合物冷卻至室溫並沈入甲醇 (100 毫升)、丙酮 (100 毫升) 及濃鹽酸 (5 毫升) 之溶液。攪拌 2 小時後，將混合物過濾。然後將固體殘餘物溶於氯仿，並再次沈入甲醇 (100 毫升)、丙酮 (100 毫升) 及濃鹽酸 (5 毫升) 之溶液。攪拌 1 小時後，將混合物過濾。將固體再次溶於氯仿，並沈入純甲醇。最後，將殘餘物依次用甲醇、水、甲

醇清洗，並經真空乾燥。

實例 9

本實例說明生成本發明之聚合性金屬錯合物。



使氫化鈉(0.002克，0.08毫莫耳)懸浮於無水THF(50毫升)，隨後加入自實例8的聚合物A(0.250克，含0.023毫莫耳酯官能)及3-乙基-庚-2-酮(0.5毫莫耳)。使反應在氮氣下回流96小時。將所得黏性橙色混合物冷卻至室溫，用10毫升H₂O水中止反應，並在CHCl₃(2×20毫升)中萃取。使揮發物蒸發，以得到黃色固體，將固體溶於CHCl₃(50毫升)和H₂O(25毫升)。H₂O層用1% HCl中和，然後使層分離。有機層用10% NaHCO₃(2×20毫升)清洗，並蒸發至乾。所得官能化聚合物為一種含乙醯丙酮根之聚合物，將該聚合物由自MeOH/丙酮(50/50，100毫升)沈澱純化，得到淡黃色固

體(0.238克)。計算分析值：C, 86.33；H, 9.65；N, 2.56。實驗值：C, 83.15；H, 9.29；N, 2.46。

在氮氣下將以上含乙醯丙酮根之聚合物(0.150克)和自實例7的 $[\text{IrOH}\{1-(4\text{-第三-丁基-苯基})\text{-異喹啉}\}_2]_2$ (0.010克, 0.007毫莫耳)放入100毫升圓底燒瓶。加入無水THF(45毫升), 並使混合物回流24小時。所得深紅色溶液用THF(100毫升)稀釋, 並通過矽石過濾。蒸發溶劑產生紅色固體(0.135克)。計算分析值：C, 84.98；H, 9.36；N, 2.64；Ir, 1.65。實驗值：C, 82.81；H, 8.99；N, 2.59；Ir, 1.88。

【圖式簡單說明】

圖1A和1B顯示用於本發明共軛聚合主鏈重複單位之式I和II。

圖2A至2F顯示用於本發明共軛聚合主鏈重複單位之式III至VIII。

圖3A至3D顯示用於本發明共軛聚合主鏈重複單位之式IX至XII。

圖4顯示用於本發明所用配位體之式XIII至XV。

圖5顯示用於本發明所用配位體之式XVI至XIX。

圖6A和6B顯示用於本發明所用配位體之式XX和XXI。

圖7顯示用於本發明所用配位體之式XXII。

圖8A至8E顯示用於本發明所用配位體之式XXIII至XXVII。

圖9A至9E顯示用於本發明所用配位體之式XXVIII至XXXII。

圖 10 顯示用於製備配位體之反應式(1)。

圖 11A 至 11C 顯示用於銦前驅體錯合物之式 XXXIII 和 XXXIV 以及用於製備銦前驅體錯合物之反應式(2)。

圖 12A 和 12B 顯示用於鉑前驅體錯合物之式 XXXV 和以及用於製備鉑前驅體錯合物之反應式(3)。

圖 13 顯示用於本發明所用配位體之式 XXXVI。

圖 14 顯示用於生成具有銦之聚合性金屬錯合物之反應式(4)。

圖 15 顯示用於生成具有鋁之聚合性金屬錯合物之反應式(5)。

圖 16 顯示一發光二極體(LED)之示意圖。

【圖式代表符號說明】

100	裝置
110	陽極層
120	選擇性層
130	發射層
140	選擇性層
150	陰極層
160	光子

伍、中文發明摘要：

本發明係關於包含共價結合於共軛聚合物之金屬錯合物之聚合性金屬錯合物，及包含該聚合性金屬錯合物之發光物質。本發明進一步關於其中活性層包含該聚合性金屬錯合物之電子裝置。

陸、英文發明摘要：

The present invention relates to polymeric metal complexes comprising metallic complexes covalently bound to conjugated polymers and luminescent materials containing such polymeric metal complexes. The invention further relates to electronic devices in which the active layer includes such polymeric metal complexes.

拾壹、圖式：

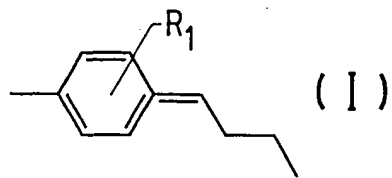


圖 1A

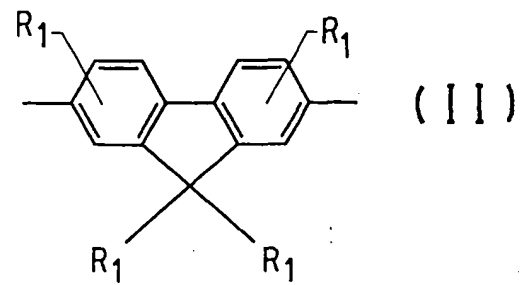


圖 1B

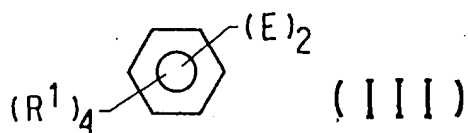


圖 2A

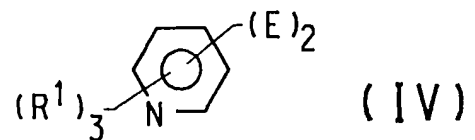


圖 2B

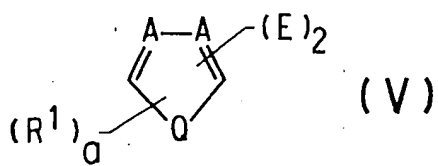


圖 2C

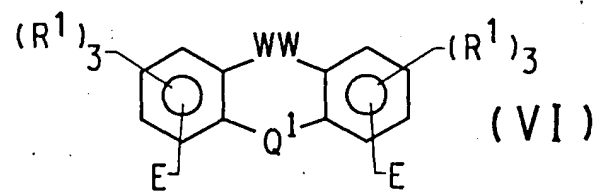


圖 2D

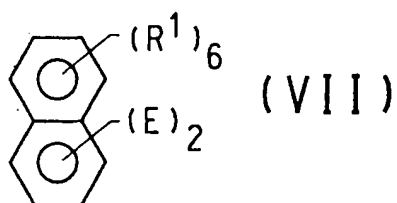


圖 2E

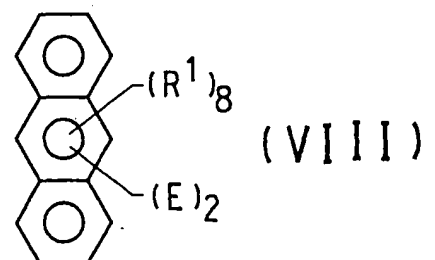


圖 2F

圖 3A

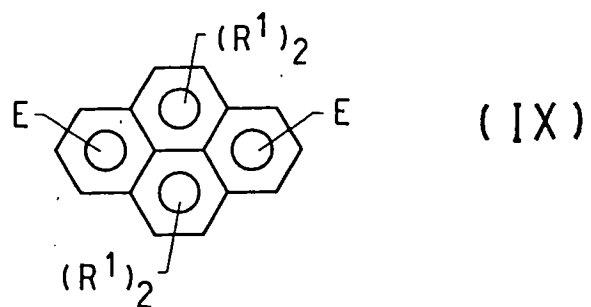


圖 3B

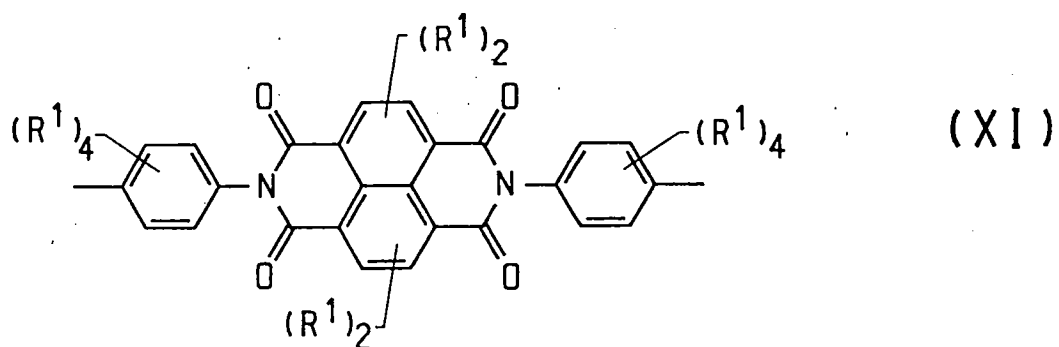
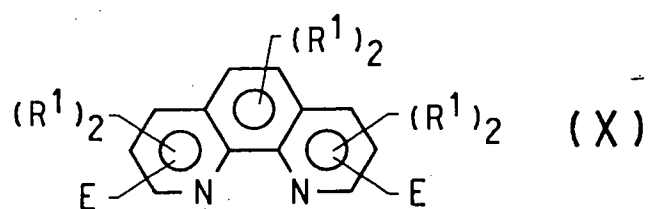


圖 3C

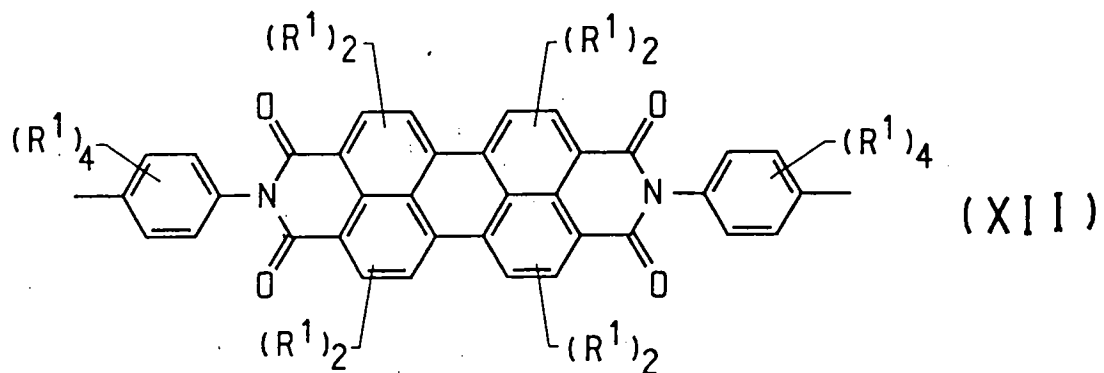


圖 3D

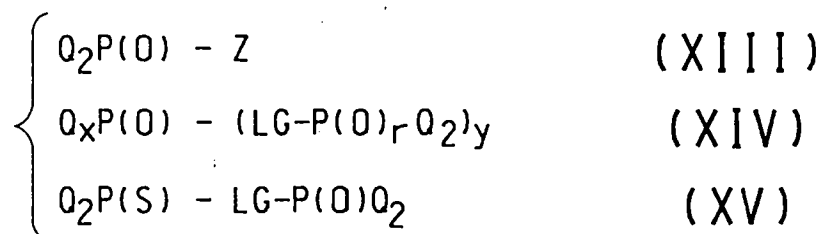


圖 4

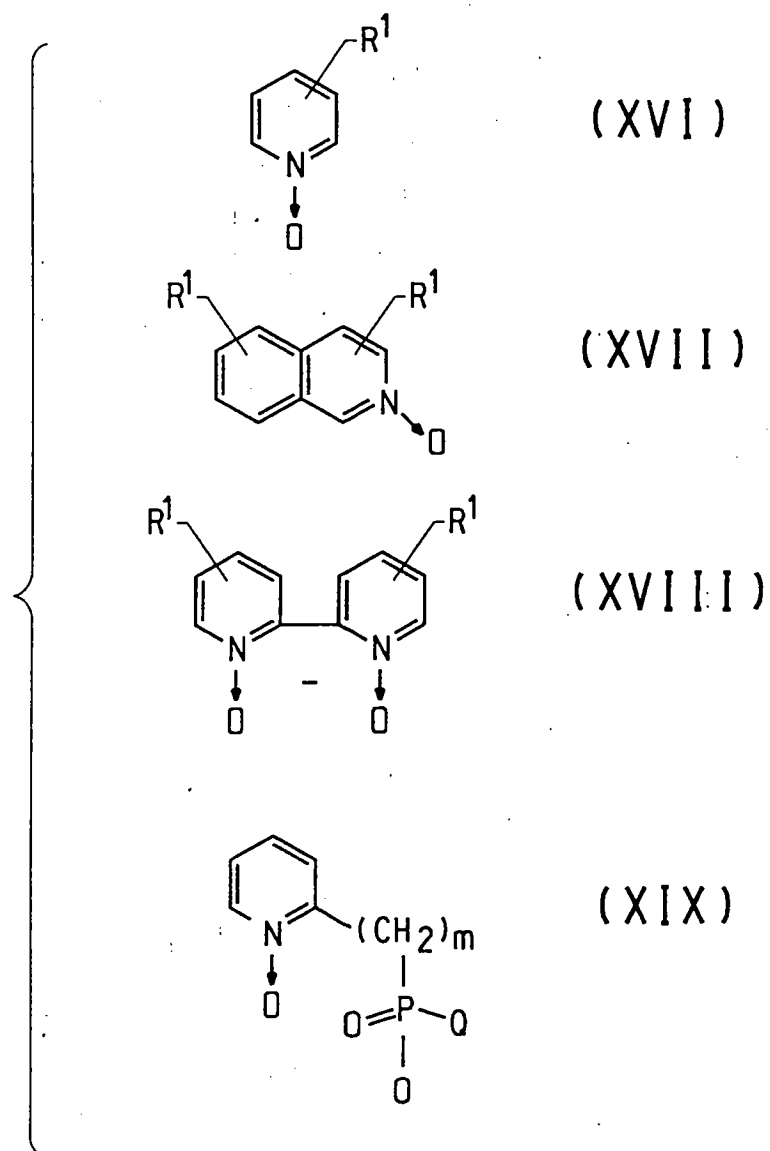


圖 5

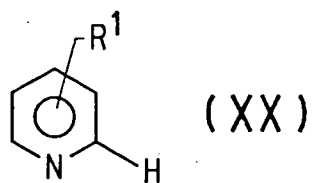


圖 6A

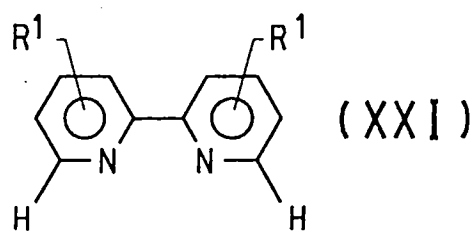


圖 6B

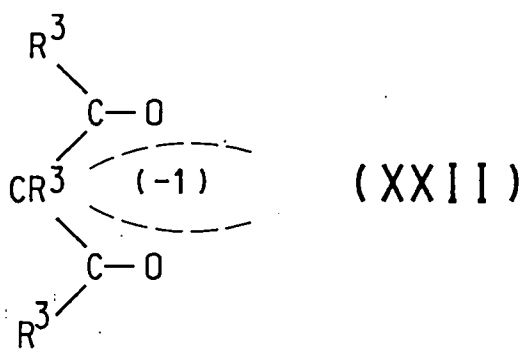


圖 7

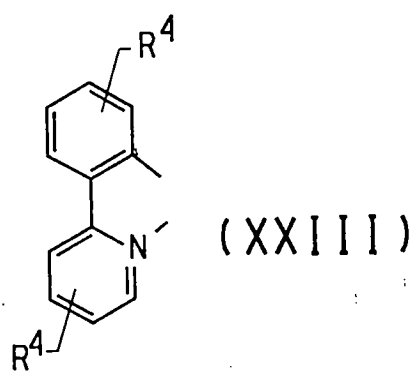


圖 8A

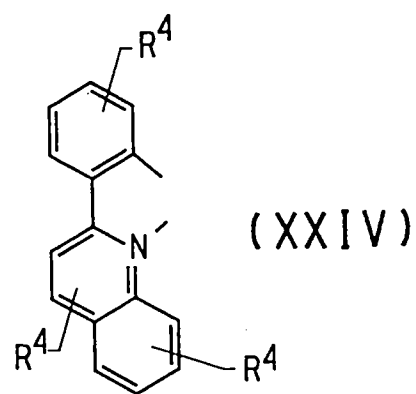


圖 8B

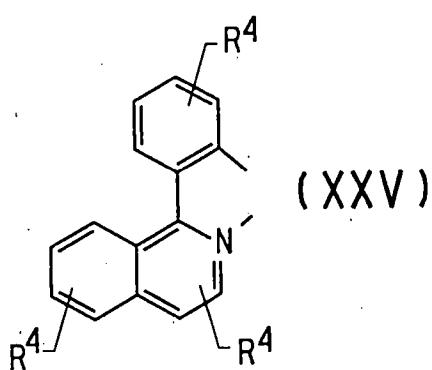


圖 8C

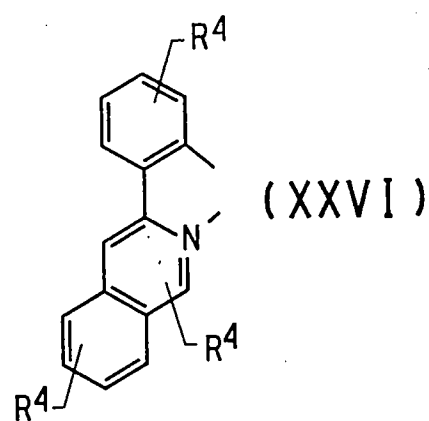


圖 8D

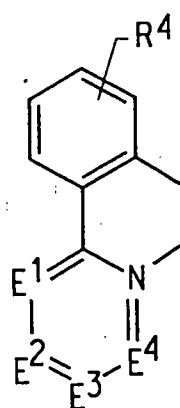


圖 8E

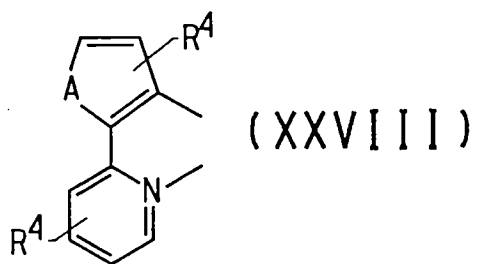


圖 9A

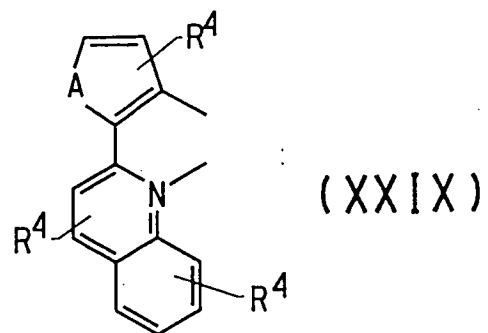


圖 9B

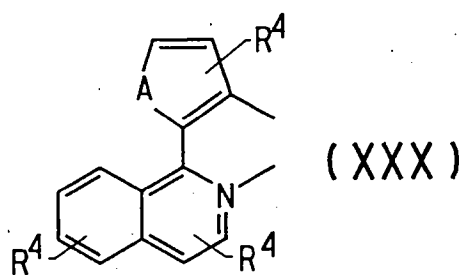


圖 9C

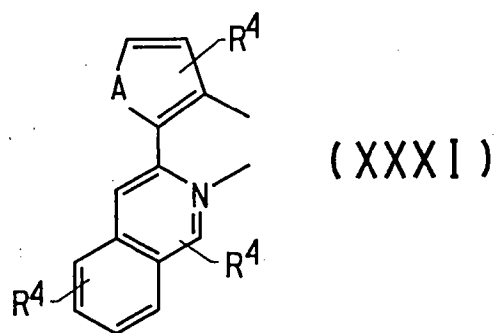


圖 9D

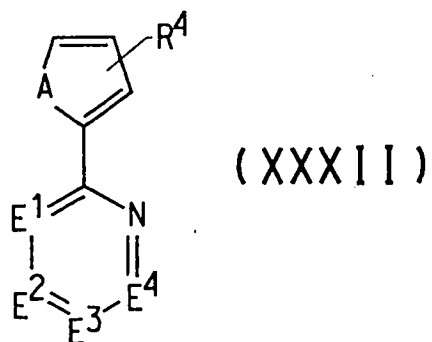


圖 9E

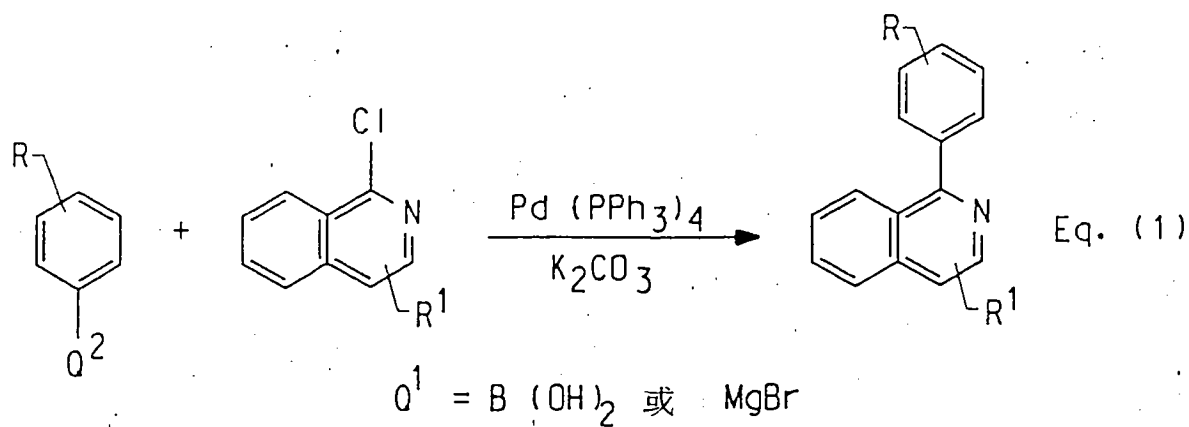


圖 10

圖 11A

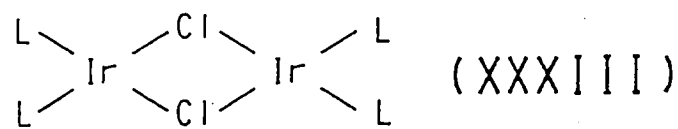


圖 11B

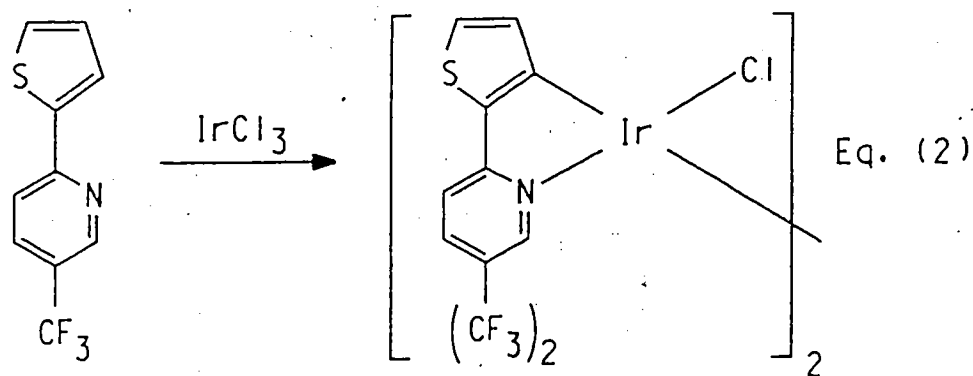
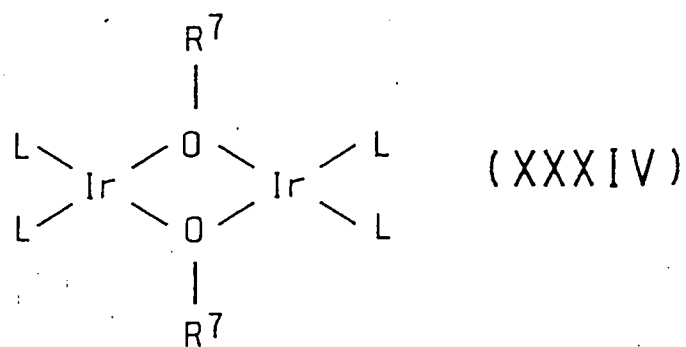


圖 11C

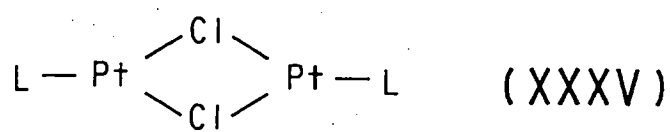


圖 12A

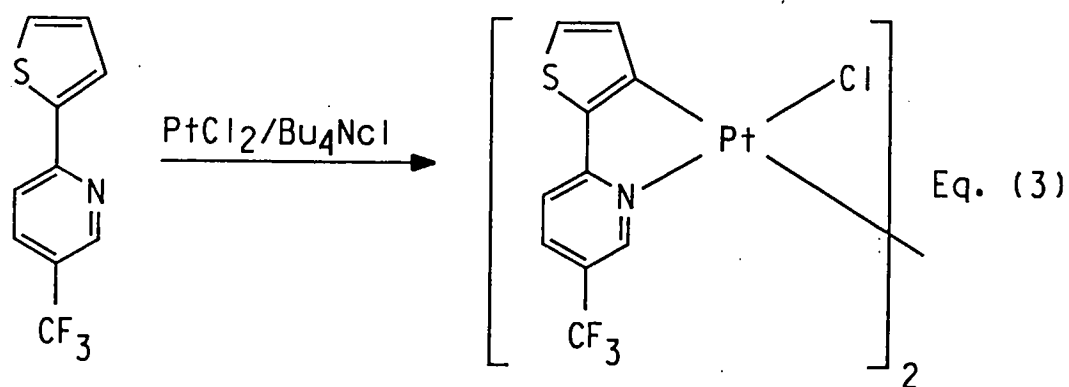


圖 12B

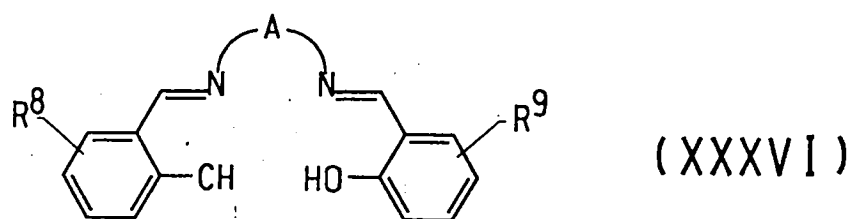


圖 13

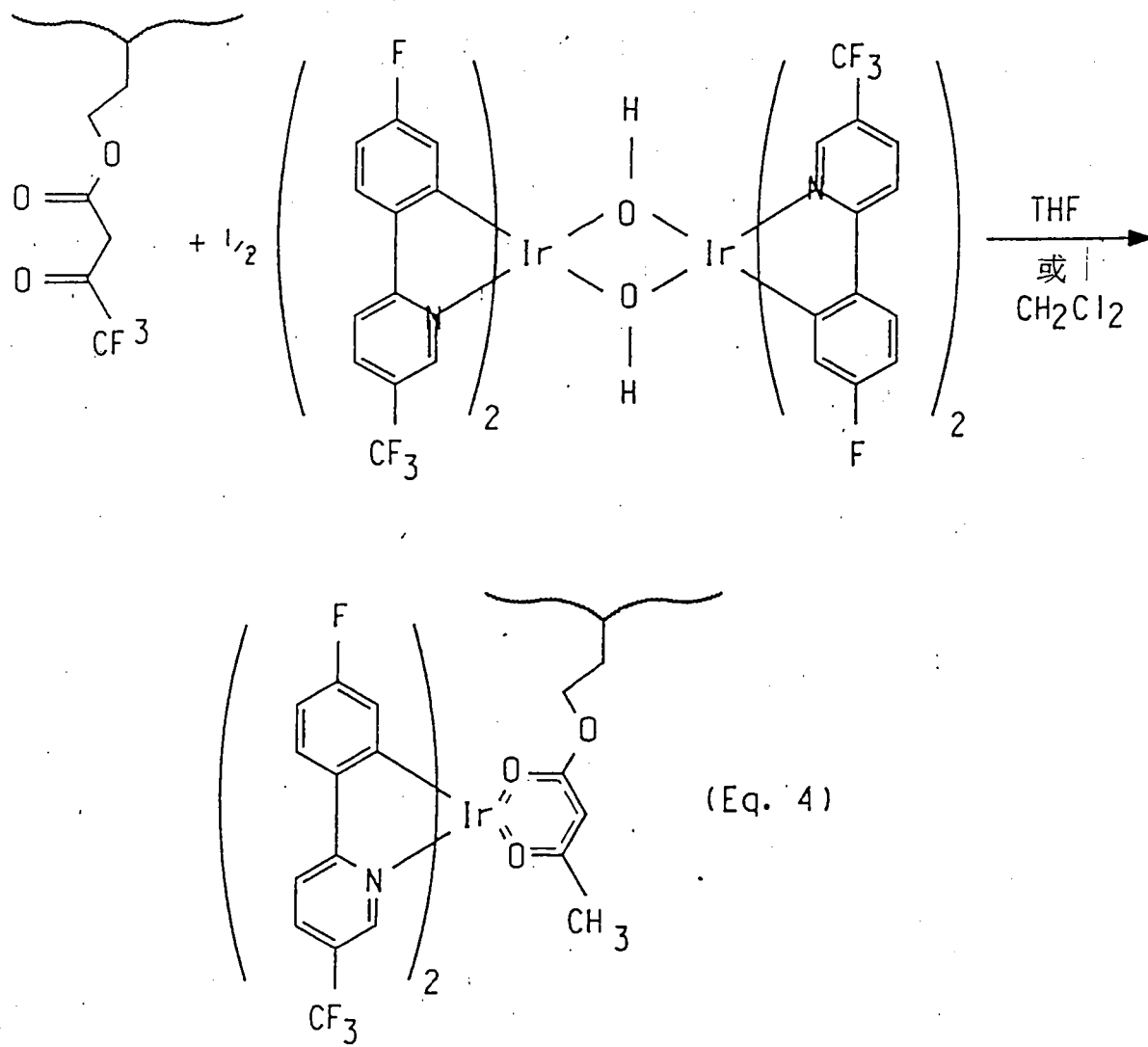


圖 14

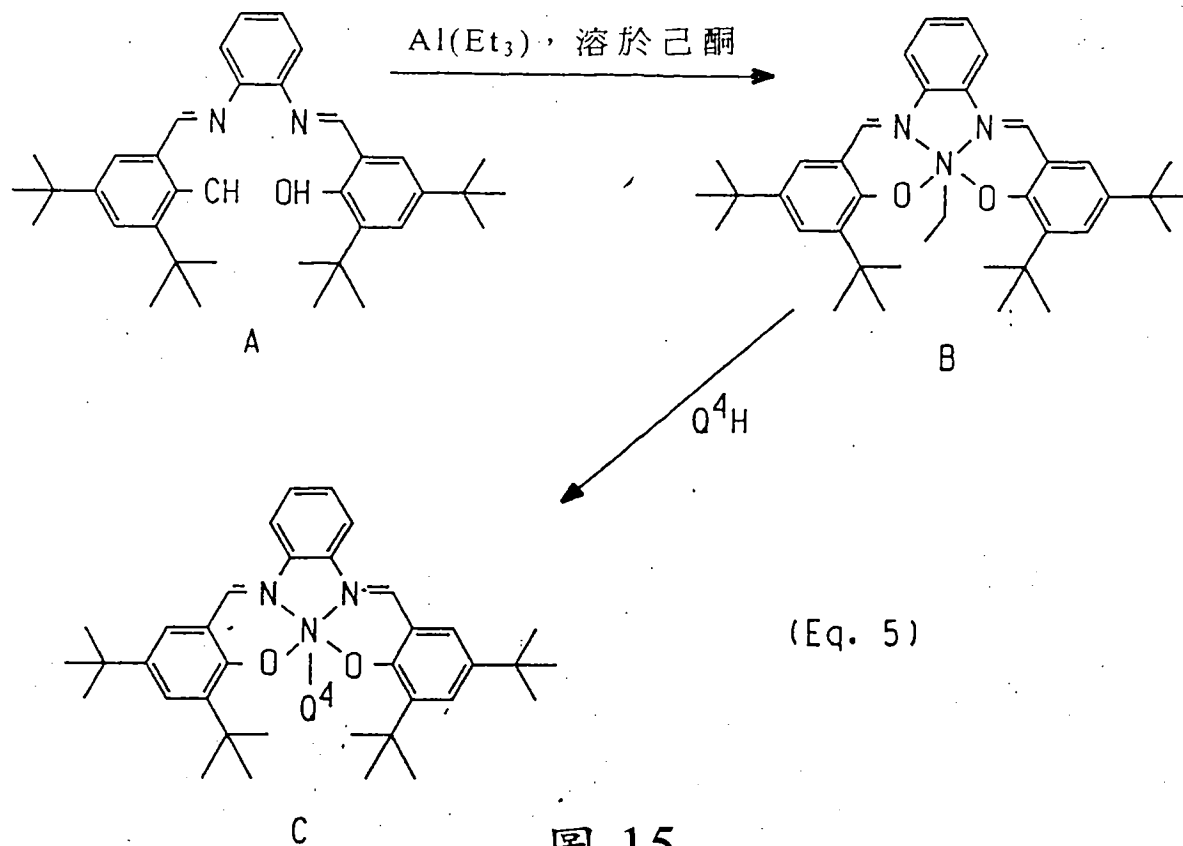


圖 15

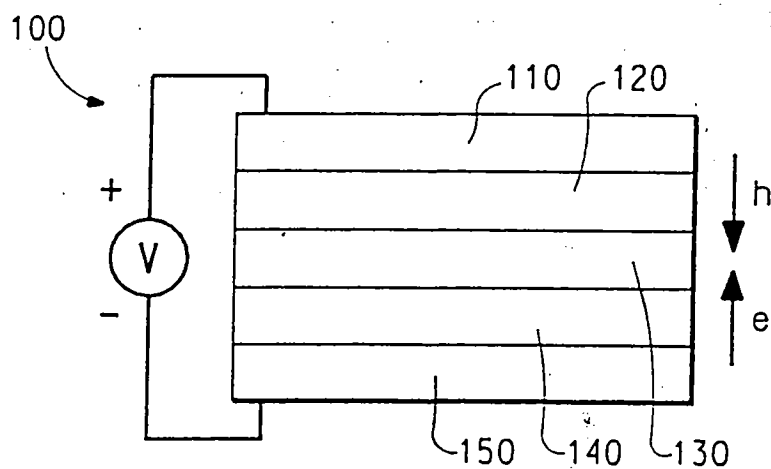


圖 16

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

拾、申請專利範圍：

公 本

1. 一種聚合性金屬錯合物組合物，其包括 (a) 促進電荷傳輸之共軛聚合性主鏈；(b) 複數個第一類型官能基；及 (c) 複數個第一類型惰性間隔基，其中：

各複數個第一類型官能基係共價結合到複數個第一類型惰性間隔基之至少一者，該第一類型惰性間隔基係共價結合到該聚合性主鏈，但不與該聚合性主鏈共軛，且其中該第一類型惰性間隔基之至少一者為 4 至 12 個碳原子之烷基鏈；且

至少一部分各複數個第一類型官能基係配位到至少一個金屬。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其進一步包括 (d) 複數個第二類型官能基。
3. 根據申請專利範圍第 2 項之組合物，其中該複數個第二類型官能基之至少一者係共價結合到複數個第二類型惰性間隔基之至少一者，該第二類型惰性間隔基係共價結合到該聚合性主鏈，但不與該聚合性主鏈共軛。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之組合物，其中該第一類型惰性間隔基之至少一者係與該複數個第二類型惰性間隔基之至少一者組成相同。
5. 根據申請專利範圍第 4 項之組合物，其中該複數個第一類型官能基之至少一者係共價結合到一惰性間隔基，且該惰性間隔基亦共價結合到該第二類型官能基之至少一者。

6. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該第一類型惰性間隔基之數目對第一類型官能基之數目之比為1:1。
7. 根據申請專利範圍第3項之組合物，其中該第二類型惰性間隔基之數目對第二類型官能基之數目之比為1:1。
8. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該共軛聚合性主鏈具有至少一選自芴二基、伸苯基、伸苯基伸乙烯基、噁二唑二基、噻吩二基及芳基胺二基之重複單體單位。
9. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該共軛聚合性主鏈具有一非共軛鏈段，該鏈段包括選自乙烯基吡啶二基及三芳基甲烷二基之重複單體單位。
10. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該複數個第一類型惰性間隔基之至少一者為1至12個碳原子之烷基鏈。
11. 根據申請專利範圍第3項之組合物，其中該複數個第二類型惰性間隔基之至少一者為1至12個碳原子之烷基鏈。
12. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該複數個第一類型官能基之至少一者係選自 β -二羰基、膦烷醇、胺基羧酸、亞胺基羧酸、水楊酸及羥基喹啉。
13. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該金屬之至少一者係選自銦、鉑、銻及鈦。
14. 根據申請專利範圍第13項之組合物，其中該金屬之至少一者係進一步配位到至少一個選自2-芳基吡啶、2-芳基

嘧啶和 2-芳基喹啉、2-噻吩基吡啶、2-噻吩基喹啉、2-噻吩基二嗪、2-吡咯基吡啶、2-吡咯基喹啉及 2-吡咯基二嗪之配位體。

15. 一種包含至少一種聚合性金屬錯合物組合物之發光物質，該聚合性金屬錯合物組合物包括(a)促進電荷傳輸之共軛聚合性主鏈；(b)複數個第一類型官能基；及(c)複數個第一類型惰性間隔基，其中：

各複數個第一類型官能基係共價結合到複數個第一類型惰性間隔基之至少一者，該第一類型惰性間隔基係共價結合到該聚合性主鏈，但不與該聚合性主鏈共軛，且其中該第一類型惰性間隔基之至少一者為 4 至 12 個碳原子之烷基鏈；且

至少一部分各複數個第一類型官能基係配位到至少一個金屬。

16. 根據申請專利範圍第 15 項之發光物質，其中該至少一種聚合性金屬錯合物組合物進一步包括(d)複數個第二類型官能基。
17. 根據申請專利範圍第 16 項之發光物質，其中該複數個第二類型官能基之至少一者係共價結合到複數個第二類型惰性間隔基之至少一者，該第二類型惰性間隔基係共價結合到該聚合性主鏈，但不與該聚合性主鏈共軛。
18. 根據申請專利範圍第 17 項之發光物質，其中該複數個第一類型惰性間隔基之至少一者係與該複數個第二類型惰性間隔基之至少一者組成相同。

19. 根據申請專利範圍第17項之發光物質，其中該第一類型官能基之至少一者係共價結合到一惰性間隔基，且該惰性間隔基亦共價結合到該第二類型官能基之至少一者。
20. 根據申請專利範圍第15項之發光物質，其中該複數個第一類型惰性間隔基之數目對複數個第一類型官能基之數目之比為1:1。
21. 根據申請專利範圍第17項之發光物質，其中該複數個第二類型惰性間隔基之數目對第二類型官能基之數目之比為1:1。
22. 根據申請專利範圍第15項之發光物質，其中該共軛聚合性主鏈具有至少一選自芴二基、伸苯基、伸苯基伸乙烯基、噁二唑二基及噻吩二基之重複單體單位。
23. 根據申請專利範圍第15項之發光物質，其中該複數個第一類型惰性間隔基之至少一者為1至12個碳原子之烷基鏈。
24. 根據申請專利範圍第17項之發光物質，其中該複數個第二類型惰性間隔基之至少一者為1至12個碳原子之烷基鏈。
25. 根據申請專利範圍第15項之發光物質，其中該至少一個第一類型官能基係選自 β -二羰基、膦烷醇、胺基羧酸、亞胺基羧酸、水楊酸及羥基喹啉。
26. 根據申請專利範圍第15項之發光物質，其中該至少一個金屬係選自銦、鉑、銻及鈦。
27. 根據申請專利範圍第26項之發光物質，其中該至少一個

金屬係進一步配位到至少一個選自 2-芳基吡啶、2-芳基嘧啶和 2-芳基喹啉、2-噻吩基吡啶、2-噻吩基喹啉、2-噻吩基二嗪、2-吡咯基吡啶、2-吡咯基喹啉及 2-吡咯基二嗪之配位體。

28. 根據申請專利範圍第 15 項之發光物質，其中該共軛聚合性主鏈具有至少一個芴二基重複單體單位，該第一類型官能基為 β -二羰基，且該金屬為銦。

29. 一種包含至少一種聚合性金屬錯合物組合物之電子裝置，該聚合性金屬錯合物組合物包括 (a) 促進電荷傳輸之共軛聚合性主鏈；(b) 複數個第一類型官能基；及 (c) 複數個第一類型惰性間隔基，其中：

各複數個第一類型官能基係共價結合到複數個第一類型惰性間隔基之至少一者，該第一類型惰性間隔基係共價結合到該聚合性主鏈，但不與該聚合性主鏈共軛，且其中該第一類型惰性間隔基之至少一者為 4 至 12 個碳原子之烷基鏈；且

至少一部分各複數個第一類型官能基係配位到至少一個金屬。

30. 根據申請專利範圍第 29 項之裝置，其中該至少一種聚合性金屬錯合物組合物進一步包括 (d) 複數個第二類型官能基。

31. 根據申請專利範圍第 30 項之裝置，其中該複數個第二類型官能基之至少一者係共價結合到複數個第二類型惰性間隔基之至少一者，該第二類型惰性間隔基係共價結合

到該聚合性主鏈，但不與該聚合性主鏈共軛。

32. 根據申請專利範圍第31項之裝置，其中該複數個第一類型惰性間隔基之至少一者係與該複數個第二類型惰性間隔基之至少一者組成相同。
33. 根據申請專利範圍第32項之裝置，其中該第一類型官能基之至少一者係共價結合到一惰性間隔基，且該惰性間隔基亦共價結合到該第二類型官能基之至少一者。
34. 根據申請專利範圍第29項之裝置，其中該複數個第一類型惰性間隔基之數目對複數個第一類型官能基之數目之比為1:1。
35. 根據申請專利範圍第31項之裝置，其中該複數個第二類型惰性間隔基之數目對複數個第二類型官能基之數目之比為1:1。
36. 根據申請專利範圍第29項之裝置，其中該共軛聚合性主鏈具有至少一選自芴二基、伸苯基、伸苯基伸乙烯基、噁二唑二基及噻吩二基之重複單體單位。
37. 根據申請專利範圍第30項之裝置，其中該複數個第一類型惰性間隔基之至少一者為1至12個碳原子之烷基鏈。
38. 根據申請專利範圍第31項之裝置，其中該複數個第二類型惰性間隔基之至少一者為1至12個碳原子之烷基鏈。
39. 根據申請專利範圍第29項之裝置，其中該第一類型官能基之至少一者係選自 β -二羰基、膦烷醇、胺基羧酸、亞胺基羧酸、水楊酸及羥基喹啉。
40. 根據申請專利範圍第29之裝置，其中該至少一個金屬係

選自銥、鉑、銻及鈦。

41. 根據申請專利範圍第40項之裝置，其中該至少一個金屬係進一步配位到至少一個選自2-芳基吡啶、2-芳基嘧啶和2-芳基喹啉、2-噻吩基吡啶、2-噻吩基喹啉、2-噻吩基二嗪、2-吡咯基吡啶、2-吡咯基喹啉及2-吡咯基二嗪之配位體。