

# 發明專利說明書 200405750

(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：9214763

※ 申請日期：92.5.70

※IPC 分類：H05B 33/00

壹、發明名稱：(中文/英文)

電致發光裝置

ELECTROLUMINESCENT DEVICE

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商皇家飛利浦電子股份有限公司

KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.

代表人：(中文/英文)

J.L. 凡德渥

J.L. VAN DER VEER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭愛因和文市格羅尼渥街 1 號

GROENEWOUDSEWEG 1 5621 BA EINDHOVEN, THE  
NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

參、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 克雷莫斯 布魯納  
KLEMENS BRUNNER
2. 約翰尼斯 威廉 何夫思卓  
JOHANNES WILLEM HOFSTRAAT
3. 露薏莎 狄 可拉  
LUISA DE COLA
4. 史提夫 威爾特  
STEVE WELTER
5. 愛德華 亞倫 普蘭莫  
EDWARD ALLEN PLUMMER

住居所地址：(中文/英文)

1. 荷蘭愛因和文市普羅何斯蘭路 6 號  
PROF. HOLSTLAAN 6, 5656 AA EINDHOVEN, THE  
NETHERLANDS
2. 荷蘭愛因和文市普羅何斯蘭路 6 號  
PROF. HOLSTLAAN 6, 5656 AA EINDHOVEN, THE  
NETHERLANDS
3. 荷蘭阿姆斯特丹市 R.J.H. 福圖恩街 97 號  
R.J.H. FORTUYNSTRAAT 97, 1019 WV AMSTERDAM, THE  
NETHERLANDS
4. 荷蘭哈蘭市凡特何夫街 146 號  
VAN 'T HOFFSTRAAT 146, 2014 RK HAARLEM, THE  
NETHERLANDS
5. 荷蘭阿姆斯特丹市恩斯特凡史溫頓街  
EERST VAN SWINDENSTRAAT, 1093 GA AMSTERDAM, THE  
NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

- |        |                 |
|--------|-----------------|
| 1. 奧地利 | AUSTRIA         |
| 2. 荷蘭  | THE NETHERLANDS |
| 3. 義大利 | ITALY           |
| 4. 盧森堡 | LUXEMBOURG      |
| 5. 英國  | UNITED KINGDOM  |

## 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. 歐洲專利機構；2002年05月31日；02077235.6

2. 歐洲專利機構；2002年06月05日；02077201.8

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. 歐洲專利機構；2002年05月31日；02077235.6

2. 歐洲專利機構；2002年06月05日；02077201.8

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：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種電致發光(EL)裝置。確切地，本發明關於一種EL裝置，其當於第一方向偏壓時可發出第一顏色光，且當於相反於該第一方向之第二方向偏壓時可發出另一顏色光。

### 【先前技術】

電致發光裝置係為當適合的電壓施加於其電極上時發光之裝置。電致發光裝置可用於諸如顯示器、照明及招牌等應用中。有機電致發光裝置包含便利發光之有機材料。有機電致發光裝置特別地適用於需要大發光表面之應用。熟知的有機EL裝置種類為有機發光二極體(oLED)。因為是二極體，故oLED僅於一方向(稱為正偏壓)通過大量電流。於相反方向(亦稱為逆偏壓)中，大體上無電流流動。

國際申請案WO 98/41065中揭示一種可變色的發光(更特別地為電致發光)裝置，其可產生兩獨立的顏色。一顏色係於正偏壓下產生，另一者則於逆偏壓下產生。EL裝置包含由聚合物摻合物形成之單一層，俾便利可變色的發光。藉改變偏壓方向而具有產生兩獨立顏色之能力係為多色裝置中之優勢。一般而言，為了製得多色裝置，發出不同顏色之獨立可尋址的EL圖像單元(亦稱為像素)係彼此相鄰排列。藉改變偏壓方向而具有於此類圖像單元內展現多色之能力造成更小巧的裝置。再者，此類兩色裝置更容易製造，因為正常而言，每一具不同顏色之像數需要分開的圖案化步

驟。舉例來說，全彩裝置需要藉至少三個不同圖案化步驟提供紅色、綠色及藍色像素。

WO 98/41065之可變色裝置的缺點在於需要相當大的電壓以得到大量發光。為了於每一方向得到1至10 Cd/平方公尺，通常需要超過10伏特之偏壓。

#### 【發明內容】

本發明之目的係特別地提供一種新穎的電致發光裝置，其中當於第一方向偏壓時發出主要為第一顏色光，且當於與第一方向相反之第二方向偏壓時發出主要為第二顏色光，第二顏色實質上與第一方向不同，再者，於兩方向在相當低電壓下(通常小於10 V之低)亦如此。較佳地，當於此低電壓下偏壓時，EL裝置係於高亮度下發光(通常於10 V時超過100 Cd/平方公尺之高)。

此等及其他目的得藉一種電致發光裝置而達成，該電致發光裝置包含第一及第二電極及位於其間之電致發光層，該電致發光層包含供發出第一顏色光之第一電致發光化合物、供發出與該第一顏色光不同的第二顏色光之第二電致發光化合物及含有與該第一及第二電致發光化合物所含任一種其他共軛部分不同之可區別的共軛部分之共軛化合物，

其中含有共軛部分之該共軛化合物與該第二電致發光化合物相同，

其中該第二電致發光化合物係為含有適用於當電致發光偏壓於第一方向及/或第二方向時可移動於電致發光層內之離子以分別發出第一或第二顏色光之離子化合物，

其中該第二電致發光化合物係為金屬-離子錯合物，其包含一金屬及至少一可以可區別的共軛部分取代之配位基，該可區別的共軛部分經選擇得以造成於第一方向發出之光顏色與於第二方向發出之光顏色不同。

當根據本發明之電致發光裝置偏壓於第一方向時，光發射主要來自第一EL化合物，因而EL裝置主要發出第一顏色之光。當偏壓於第一方向時(第二方向與第一方向相反)，光發射主要來自第二EL化合物，因而EL裝置主要發出第二顏色之光，第一及第二顏色實質上不同。此效應於以下亦稱為“兩色效應”。主要發出第一(第二)顏色光代表自第一(第二)EL化合物之發射主要貢獻超過50%。於剩餘項目中，當EL裝置據稱發出第一(第二)顏色光時包含其中光發射主要為第一(第二)顏色之狀況。

兩色效應係於相當低電壓下得到，開始通常小於約10 V或甚至約5 V。於10 V時，可得到明顯高於100 Cd/平方公尺之亮度。

兩色效應是可逆的。可重複第一及第二顏色之轉換。兩色效應可於一層其中第一及第二電致發光化合物均勻地散佈於相分離的具富含第一EL化合物區及富含第二EL化合物區之EL層而達成。再者，於橫切EL層之方向中，EL化合物係均勻地散佈。具有相反於相分離層之均勻層是有利的，因為一般而言，相分離層之形態及具有含此層之裝置的效能有於其操作使用期間改變之趨向。

兩色效應之存在意味著根據本發明之EL裝置是非對稱的

。於本發明中，倘若第一及第二電極具有實質上相同的功函數，則甚至可觀察到兩色效應。這是令人驚訝的，因為技藝中通常認為具不同功函數的電極係為有機LED之不對稱性的主要原因。

於 Appl. Phys. Lett, 68 (19), 第 2708-2710 頁 (1996) 中，Yang Yang 等人已揭示一種於電壓控制下可發出兩不同顏色之 EL 裝置。於 EL 裝置之 EL 層內，兩空間上分離的發射區是可區別的。施加第一偏壓造成來自第一區之發射，而施加第二偏壓造成來自第二區之發射。

於 Nature 372, 第 444-446 頁 (1994) 中，Berggren 等人獲致為大小而不是自 EL 裝置 (具相分離的 EL 層) 施加電壓方向函數之兩色光發射。

根據本發明，第二電致發光化合物及共軛化合物係為一或相同化合物，因而此等用語係交互地使用。

於本發明之範圍內，電致發光化合物係為當一含此化合物之層夾於適合的電極間且受到適合的電壓時可發光之化合物。為了本發明之目的，其亦可為電荷傳輸化合物與電致發光化合物 (適用於自電荷傳輸化合物接收電荷以進行光發射) 之組合。一般而言，為了電致發光，此一化合物可接受及/或傳輸電洞及/或電子以及發出具特定發射頻譜光 (為此化合物之特徵) 之化合物。就更狹義而言，電致發光化合物接受電子及電洞 (可重組以造成光質子發射)。甚至更特殊的，電致發光化合物可展現電致發光而不需電荷傳輸及發光化合物之輔助 (於此例中，電致發光化合物接受及/或

傳輸可重組以造成光質子發射之電洞及電子)。

第一電致發光化合物係為具低分子量之有機共軛化合物或共軛聚合物。

可使用如技藝中已知具低分子量之有機共軛化合物。一般而言，此等化合物係為可於真空中藉蒸發形成薄膜之 $C_1$ - $C_{100}$ 均核或雜核芳族化合物，實例包含香豆素、喹啉酸鋁或吡啶。

另外，可使用共軛聚合物。共軛聚合物可為交聯的聚合物、星狀聚合物、樹枝狀聚合物或直鏈聚合物。於本發明之範圍內，聚合物一詞包含低聚合物及共聚合物、三元聚合物及較高碳聚合物。直鏈聚合物可為具電致發光部分(如懸吊的側基團)之側鏈聚合物或於主鏈具EL結構單元之共軛聚合物。適合的電致發光聚合物包含含有伸苯基伸乙烯基、伸苯基、噻吩、噻吩基伸乙烯基、萘或9,9'-螺雙萘結構者或諸如具伸苯基伸乙基、喹啉、聚乙烯基吡啶或其聚合物等聚合物。視情況，此等聚合物可與電洞或電子傳輸單體(例如三芳基胺及氧二氮茂)共聚合。

電荷傳輸性質於一方面且發射性質於另一方面可代替為合併於單一電致發光化合物(低分子量或聚合物)中以及散佈為分開的化合物，例如電荷傳輸化合物及電致發光化合物。電致發光化合物可自單峰態(單峰發射)或自三峰態(三峰發射)發出。電致發光(同時為單峰及三峰)及電荷傳輸化合物係為技藝中已知。一般而言，電荷傳輸化合物係為EL化合物。電致發光化合物適用於自電荷傳輸化合物接受電

荷、電洞及/或電子。如技藝中所熟知，此可藉適當地安排彼此相對之有關能階而達成。最高佔滿分子軌域(HOMO)及氧化位能係與電洞有關，最低未佔滿分子軌域(LUMO)及還原位能係與電子有關，且其差異之特徵在於吸收及發射光譜至第一階以供激發。

第二電致發光化合物係為金屬-離子錯合物。於本發明之範圍內，“金屬錯合物”及“金屬-離子錯合物”等用語係交互使用。金屬-離子錯合物具有一金屬-離子(亦可不嚴謹地稱為“金屬”)及一或多個化學上結合於金屬-離子之配位基。金屬-離子與一或多個配位基之組合具有促使第二電致發光化合物為陰離子化合物之淨電荷(此係藉離子、抗衡離子而平衡)。

根據本發明所需之金屬-離子錯合物係為如技藝中已知者。

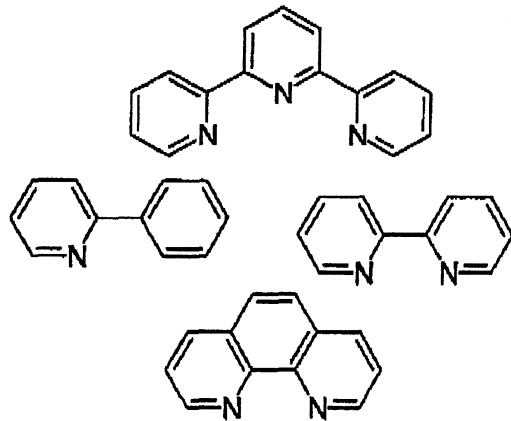
來自錯合物之金屬-離子之適合的金屬可包含Ru、Rh、Re、Os、Zn、Cr、Pd、Pt、Ir、Cu、Al、Ga或稀土金屬。更特別地，適合的金屬-離子包含選自由Ru(II)、Rh(I)、Re(I)、Os(II)、Zn(II)、Al(III)、Cr(III)、Pt(II)、Pt(IV)、Pd(II)、Ir(III)、Cu(I)、Ga(III)Ru(II)、Ir(III)及Cr(III)及稀土金屬離子組成之群之金屬-離子。較佳者為Ir-離子及Ru-離子。

適用於結合於金屬-離子之配位基係為本身已知。此等已知的配位基可用於本發明之金屬-離子錯合物中。金屬-離子及更多配位基經選擇以使得藉其發光之顏色(為第二顏色)與受第一電致發光化合物發出之顏色明顯地不同。

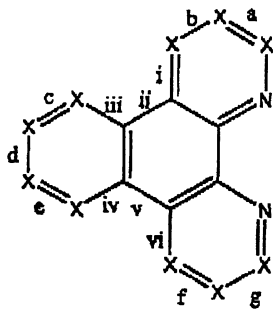
配位基可為單配位基、雙配位基或通常為多配位基。亦

可使用巨環、單環或視需要選用的架橋、多環配位基。

較佳配位基係為根據下式之一者：



或



其中X獨立地為CH或N，基團X中至少之一較佳為N，且鍵a、b、c、d、e、f及g及鍵i/ii/iii與iv/v/vi之組合視情況以苯基團稠合或為稠合的芳族部分，其中芳族碳原子可以氮、氧、磷或硫原子取代，且其中根據上式之一選用之配位基的碳原子可以C<sub>1-6</sub>烷基、C<sub>2-6</sub>烯基、C<sub>2-6</sub>炔基、C<sub>3-4</sub>伸烷基、CN、鹵素、COOH、C<sub>1-3</sub>烷基-COOH、NO<sub>2</sub>、NH<sub>2</sub>取代。

巨環配位基(例如酞菁或卟啉)亦較佳。

為了平衡金屬-離子與一或多個配位基之組合的電荷，金屬-離子錯合物具有抗衡離子。根據本發明，此等離子適用

於當電致發光裝置偏壓於第一或第二方向時可移動於電致發光層內，俾分別發出第一或第二顏色之光。此等離子之存在容許EL裝置同時於第一(逆偏壓)及第二方向(正偏壓)通過電流。此效應係如技藝中已知。無論離子移動發生與否，其可容易地藉熟知的依時(time-dependent)電測量而建立。離子移動係以不同時間及頻率規模出現。此時間規模為毫秒或更大，遠小於電子移動之時間規模。

如熟知，大小及離子強度係為可用以適應其移動性之離子的性質。明顯地，倘若金屬-離子與一或多個配位基之組合具有淨負電荷，則抗衡離子必須具有淨正電荷以供平衡。通常具適當大小及/或離子強度且具相當化學惰性之正電荷係為土族或鹼土金屬之金屬-離子或有機正離子，例如四級化之胺(銨為實例)。更常見地，金屬-離子配位基組合之淨電荷是正的，需要使離子之淨電荷為負。適合的負離子包含布忍斯特(Bronsted)酸之共軛鹼，例如鹵素離子、硝酸根、硫酸根、羧酸根及類似物、 $\text{CN}^-$ ，或路易士(Lewis)酸之共軛鹼，例如 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 及 $\text{AsF}_6^-$ 。

第二電致發光化合物之可區別的共軛部分適用於修飾其部分材料或層之電荷(電洞及/或電子)接受及/或供應及/或傳輸性質且接著為此一層或材料之電致發光性質，其中接受及/或供應可視為於材料或層內或至或自另一材料或層接受或供應。可區別的共軛部分經替代為金屬-離子錯合物之配位基。可區別的共軛部分係以配位基之共軛系統形成具有與分離共軛系統不同性質之組合的共軛系統。

可區別的共軛部分與其他共軛部分不同。就某種意義上，不同處為具有或引入電洞或電子或激發態於電致發光材料中(其不存在於無共軛部分之對應的電致發光材料中)。倘若其具有或引入此等狀態，則共軛部分適用於修飾或較佳增進一部分電致發光層之電荷(電洞及/或電子)接受及/或供應及/或傳輸性質。

無論共軛部分適用於修飾或較佳增進材料或層之電荷(電洞及/或電子)接受及/或供應及/或傳輸性質與否，其可容易地藉分散含有介於適合電極間之此等可區別的共軛部分之電致發光材料或層且使得所製得的裝置具電致發光且使其與具有不含此等可區別的共軛部分之電致發光材料(但為相同的)相比較而建立。於光電效能(例如IVL-特性、效率、使用壽命)之任一差異係支持可區別的共軛部分適用於修飾或較佳增進材料或層之電荷(電洞及/或電子)接受及/或供應及/或傳輸性質。

更特別地，可區別的共軛部分適用於修飾或較佳增進一部分材料或層之電荷(電洞及/或電子)接受及/或供應及/或傳輸性質，依此方式，當電致發光裝置(含有第一及第二電極及位於其間之電致發光層，該電致發光層包含供發出第一顏色光之第一電致發光化合物、供發出與該第一顏色光不同的第二顏色光之第二電致發光化合物，第二電致發光化合物含有可區別的共軛部分)於第一方向偏壓時，該裝置發出與當於第二方向(相反於第一方向)偏壓時發出之顏色不同顏色的光。無論適用與否，可容易地藉比較根據本發

明之裝置與不具可區別的共軛部分(但其他為相同)之裝置而檢查。僅於根據本發明之裝置中應可觀察到兩色效應。

電致發光裝置之特殊具體例為其中該可區別的共軛部分係為 $\pi$ -共軛化合物之一價、二價或多價基團或具增進的越鍵交互作用(through bond interaction)之 $\sigma$ -共軛化合物，其係選自由烯、炔、芳族化合物、芳基烯、噻吩、乙烯基噻吩、萸、苯胺、乙烯基吡啶、伸苯基乙烯及吡咯或選自該基團之共軛化合物的低聚合物、 $C_5$ - $C_{100}$ 稠合芳族烴(其中芳族碳原子可或不可經氮、磷、硫或氧原子取代)、含氫、方基(squaryl)或克基(croconyl)之共軛化合物組成之群，其中任一此等 $\pi$ -共軛或 $\sigma$ -共軛化合物之每一共軛碳原子可或不可經 $C_1$ - $C_{100}$ 烷基基團取代、分支鏈或非分支鏈、環狀或非環狀的，其中每一不相鄰的碳原子可經氧、硫、氮或磷原子取代或經鹵素、羥基、未經取代或經取代的胺基、脞、烷基醚、分支鏈或非分支鏈的烷基及/或烯基、硝基、三烷基脞、未經取代或經取代的苯基、羧基、羧基酯、碳醯二胺或芳基取代，芳基為例如苯基、芳基基團視情況以烷基或烷氧基基團取代之基團。

較佳可區別的共軛部分係為衍生自苯或萘之基團、衍生自芳基烯之基團(例如乙烯基苯，尤其是芳基取代之乙烯基苯)、萸(例如雙萸或9,9'-螺雙萸)及稠合的芳族烴(例如二萘嵌苯(perylenes)及萘(pyrenes))。

特佳可區別的共軛部分包含低聚-伸苯基伸乙烯基、低聚伸苯基及低聚-萸(例如低聚-單萸、低聚-雙萸及螺-雙萸)之

基團以及其他低聚-伸苯基，其中一或多個相鄰的伸苯基基團係以共價架橋(例如-N-、-O-、-S-)或飽和架橋(例如C<sub>2</sub>或C<sub>3</sub>伸烷基架橋，尤其是階梯形低聚-伸苯基)。

金屬-離子錯合物可為單核心或多核心，尤其是雙核心金屬-離子錯合物。

根據本發明電致發光裝置之特殊具體例為其中第二電致發光化合物係為含有第一及第二金屬-離子及相連的個別第一及第二配位基金屬-離子錯合物，其中經相同可區別的二價共軛部分取代之第一及第二配位基係彼此相連。

藉此等多核心錯合物顯示之兩色效應特別顯著。一般而言，於第一方向僅自第一電致發光化合物可觀察到光，而於第二方可自第二電致發光化合物觀察到純光發射。較佳的此等多核心錯合物為其中該金屬-離子為Ru(II)或Ir(III)，經鍵結的配位基為2,2'-二吡啶基或苯基吡啶基及可區別的二價共軛部分係為低聚-伸苯基、低聚-萘，例如低聚-雙萘或低聚-9,9'-螺雙萘或低聚-伸苯基伸乙烯基。

特佳的第二電致發光化合物係為如申請專利範圍第9至14項之金屬-離子錯合物。

第一及第二電致發光化合物可明顯地為一或相同化合物。如技藝中充分建立者，此可便利地藉著使第一及第二電致發光化合物經由一或多個共價化學鍵連接在一起而實現。更特別地，可經由可區別的連接基團進行連接。連接基團可為共軛系統或較佳為含飽和原子(例如C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub>伸烷基基團)之連接基團，俾使第一及第二電致發光化合物之共軛系

統可區別。藉著使電致發光化合物連接在一起使得一系統相對於另一者扭轉亦可獲致共軛系統之非交互作用。

電致發光層可含有其他物質，例如電洞傳輸、電子傳輸、電洞捕捉、電子捕捉或激發捕捉化合物。亦可使用自相鄰EL層之增進或阻斷電荷注射的化合物。可使用供此目的用之技藝中已知的化合物。

倘若EL層為具低分子量化合物之有機層，則EL層通常為10至70毫微米厚，且倘若藉濕沉積法形成，則為30至300毫微米厚。低分子量材料通常係藉著在真空中蒸發而沉積，而聚合化合物可藉旋轉塗佈或噴墨印刷或其他塗佈或印刷法沉積。

不若習知的有機LEDs需要低功函數且因而需要化學上高反應性之電極材料以得到有效率的電子注射，本發明EL裝置之第一及第二電極可同時由高功函數材料形成，俾觀察兩色效應。適合的電極材料係為導電的無機氧化物(特佳係由於其具光學透明性)，例如氧化銦錫(ITO)、氧化銦鋅、氧化銦鎵、氧化鎵銦，或導電的聚合物(例如聚伸乙基二氧噻吩及聚苯胺)及金屬(例如Au、Al或Ag或任一種其他導電薄金屬膜)。較佳的電極組合為ITO與金以及ITO與Al。

電致發光裝置可包含其他層，電致發光裝置包含此等於技藝中已知的其他層。已知的實例包含電洞傳輸、電洞注射、電子注射、電子傳輸、電洞阻斷、電子阻斷及激發阻斷層。

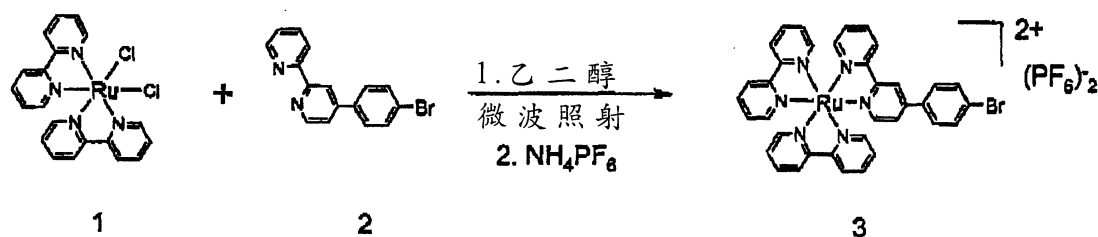
由於具有顯示多色之能力，電致發光裝置特別適用於照

明應用(例如裝飾照明及招牌及廣告)及顯示應用(例如片段及主動顯示裝置),兩者為被動及主動。由於根據本發明之EL裝置可容易地以任意大小製得,根據本發明之電致發光裝置實際上可使用任一顯示大小(含電視)。

### 【實施方式】

#### 實施例1

(雙-2,2'-雙吡啶)(對-4-溴苯基-2,2'-雙吡啶基)鈦(II)雙六氟磷酸鹽  $[\text{bpy}_2\text{RubpyPhBr}][\text{PF}_6]_2$  3之合成



流程圖1

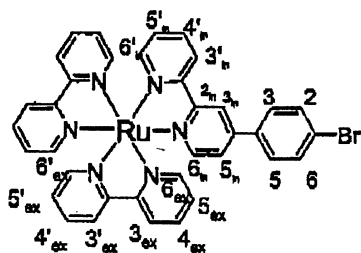
1: 順-(雙-2,2'-雙吡啶)鈦-雙氯

2: 4-溴苯基-2,2'-雙吡啶

3: (雙-2,2'-雙吡啶)(對-4-溴苯基-2,2'-雙吡啶基)鈦(II)雙六氟磷酸鹽

$[\text{bpy}_2\text{RubpyPhBr}][\text{PF}_6]_2$  3之合成係根據流程圖1進行。將市售的  $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$  1(110.7毫克, 0.21毫莫耳)及配位基4-溴苯基-2,2'-雙吡啶基(50.6毫克, 0.16毫莫耳)2(根據 M. Montalti, S. Wadhwa, W. Y. Kim, R. A. Kipp, R. H. Schmehl *Inorg. Chem.* 39, 第76-84頁(2000)之文獻方法製得)混合於約5毫升乙二醇中。將混合物置於經修飾的微波爐中且於450瓦照射3分鐘,並且於冷卻期間後,照射另外2分鐘。藉TLC(矽土,洗提液:  $\text{NaCl}$  (1):  $\text{H}_2\text{O}$  (10):  $\text{CH}_3\text{CN}$  (40):  $\text{MeOH}$  (10))檢查轉換階段,且必要時照

射較長時間。此程序可重複數次(因為在一試驗中之較大量的起始材料是不必要的),且所有部分可一起添加(例如使用丙酮)。接著,在高溫下(90 - 110°C)使用“微蒸餾頭”,在真空下蒸除乙二醇(+丙酮)。加水(±20毫升)至(幾乎)乾燥的殘餘物中,並且以氯仿萃取水相數次,俾以除過量的Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>。使用旋轉蒸發器蒸發水層相中任何殘留的氯仿。接著,將1克NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>(於2毫升水中)添加至水層中,同時形成橙紅色沉澱物。通過矽藻土(hyflo)濾出沉澱物,且以水清洗數次。最後,以丙酮自矽藻土洗掉所製得之化合物。接著使用丙酮為洗提液,藉管柱色層分析(氧化鋁,針對色層分析型705C中性)純化化合物。為了完全分離產物,以含增加量之水(1、2、3%)之丙酮洗提管柱。金屬-離子錯合物3(為橙色粉末)產率為約81%(於80°C真空下乾燥)。



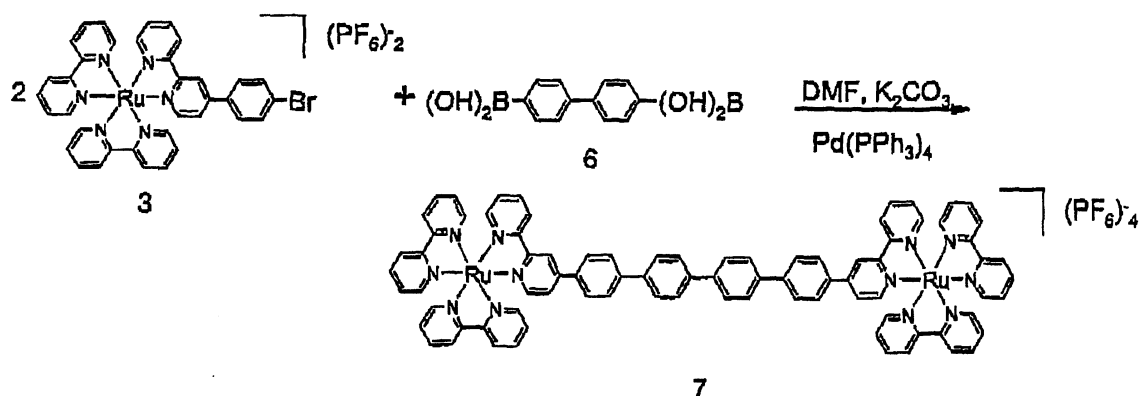
3: <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 8.71 (s, 1H; 3<sub>in</sub>), 8.68 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1H; 6<sub>in</sub>), 8.52 (dd, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 4H; 3<sub>ex</sub>, 3'<sub>ex</sub>), 8.06 (m, 5H; 4<sub>ex</sub>, 4'<sub>ex</sub>, 4'<sub>in</sub>), 7.82-7.70 (m, 10H; 5<sub>ex</sub>, 5'<sub>ex</sub>, 5<sub>in</sub>, 5'<sub>in</sub>, 2, 3, 5, 6), 7.62 (dd, <sup>3</sup>J = 6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H; 3'<sub>in</sub>), 7.41 (m, 5H; 6<sub>ex</sub>, 6'<sub>ex</sub>, 6'<sub>in</sub>)。

MS (ESI, m/z): 869.02 (M<sup>+</sup> - PF<sub>6</sub>), 363.03 (M<sup>+</sup> - 2PF<sub>6</sub>)。

#### 實施例 2a

鈦(4+),四(2,2'-雙吡啶-κN1, κN1')[μ-[4,4''-(4,1':4',1'':4'',1'''-四伸苯基)

雙 [2,2'-雙吡啶- $\kappa$ N1,  $\kappa$ N1']]] 二-, 四 [六氟磷酸鹽 (1-)] (= [bpy<sub>2</sub>Rubpy-ph<sub>4</sub>-bpyRubpy<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub>) 7 之合成



流程圖 2

6: 4,4'-雙苯基二硼酸

7: 鈦 (4+), 四 (2,2'-雙吡啶- $\kappa$ N1,  $\kappa$ N1') [μ-[4,4''-(4,1':4',1'':4'',1'''-四伸苯基)雙 [2,2'-雙吡啶- $\kappa$ N1,  $\kappa$ N1']]] 二-, 四 [六氟磷酸鹽 (1-)]

[bpy<sub>2</sub>Rubpy-ph<sub>4</sub>-bpyRubpy<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> 7 之合成係根據流程圖 2 進行。使 3 (310 毫克, 0.30 毫莫耳)、6 (37 毫克, 0.15 毫莫耳) 及 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O (127 毫克, 0.92 毫莫耳) 於 DMF (10 毫升) 中之溶液脫氣 (循環泵送-冷凍-解凍)。接著添加 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (10 毫克, 4.6\*10<sup>-3</sup> 毫莫耳, 15%), 並且使反應混合物加熱至 90°C。於 16 小時後, 於真空中移除溶劑 (基板 100°C), 並且藉預備的厚層色層分析 (洗提液: NaCl (1): H<sub>2</sub>O (10): CH<sub>3</sub>CN (40): MeOH (10)) 純化殘餘物。自玻璃板刮除所欲的帶區, 並且以水及二乙基醚通過燒結玻璃以清洗含產物之砂土。以丙酮自砂土洗出產物。倘若無法回收所有產物, 則將少量六氟硫酸銨添加至丙酮中。接著, 蒸發所有溶劑。將所製得的紅色固形物放置於砂藻土上, 並且以水及二乙基醚清洗, 俾移除過量

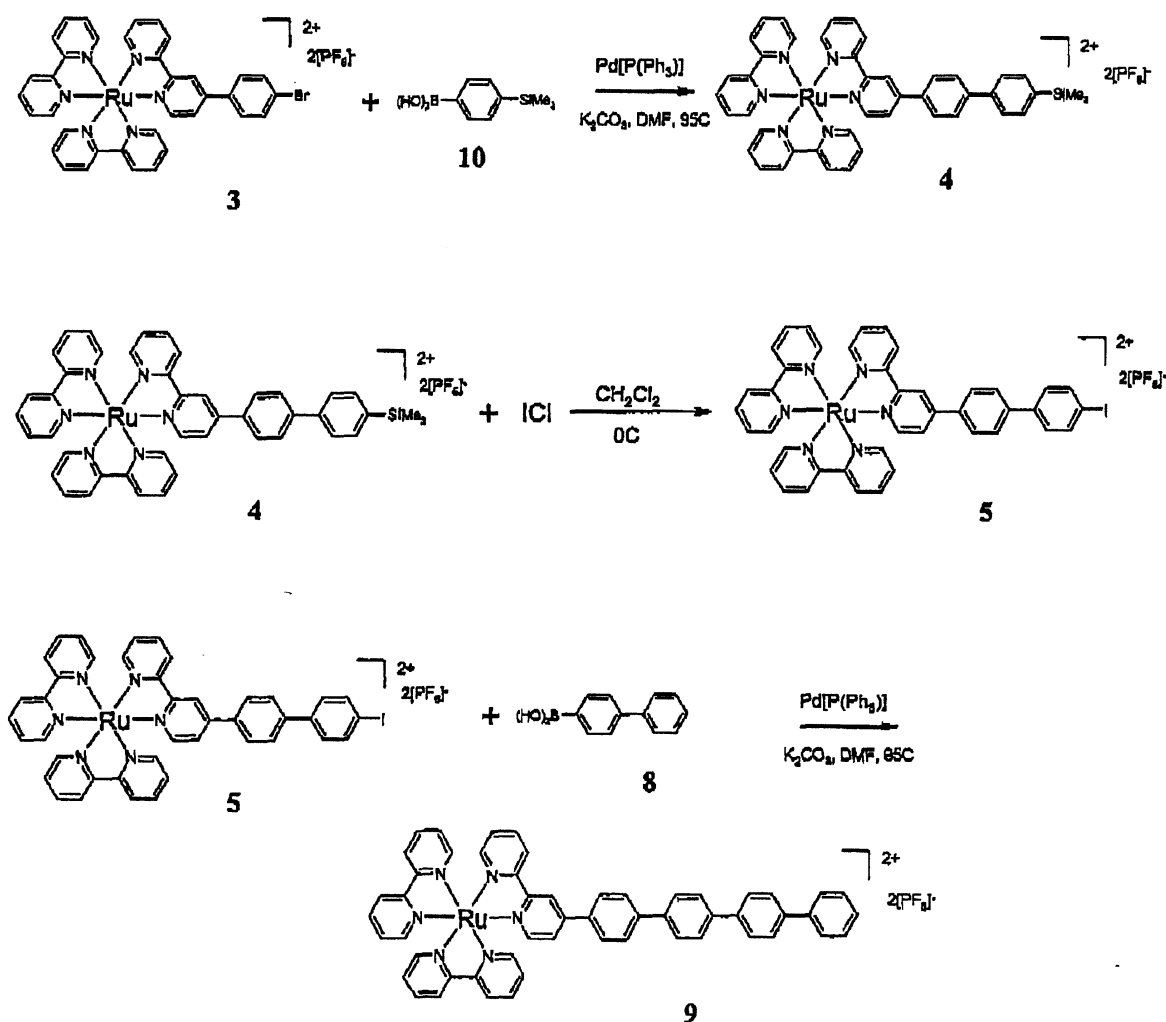
$\text{NH}_4\text{PF}_6$ 。最後，使用丙酮自矽藻土回收產物。於蒸發溶劑 (80%) 後生成為橙紅色固形物之金屬-離子錯合物 7。

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta = 8.81$  (s, 2H), 8.73 (d,  $^3\text{J} = 8.0$  Hz, 2H), 8.54 (dd,  $^3\text{J} = 8.3$  Hz,  $^4\text{J} = 2.0$  Hz, 8H), 8.20-7.68 (br m, 40H), 7.52-7.40 (m, 10H)。

MS (ESI, m/z): 866.16 ( $\text{M}^+ - 2\text{PF}_6^-$ )。

實施例 2b

[bpy<sub>2</sub>Rubpy-ph<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> 9 之合成



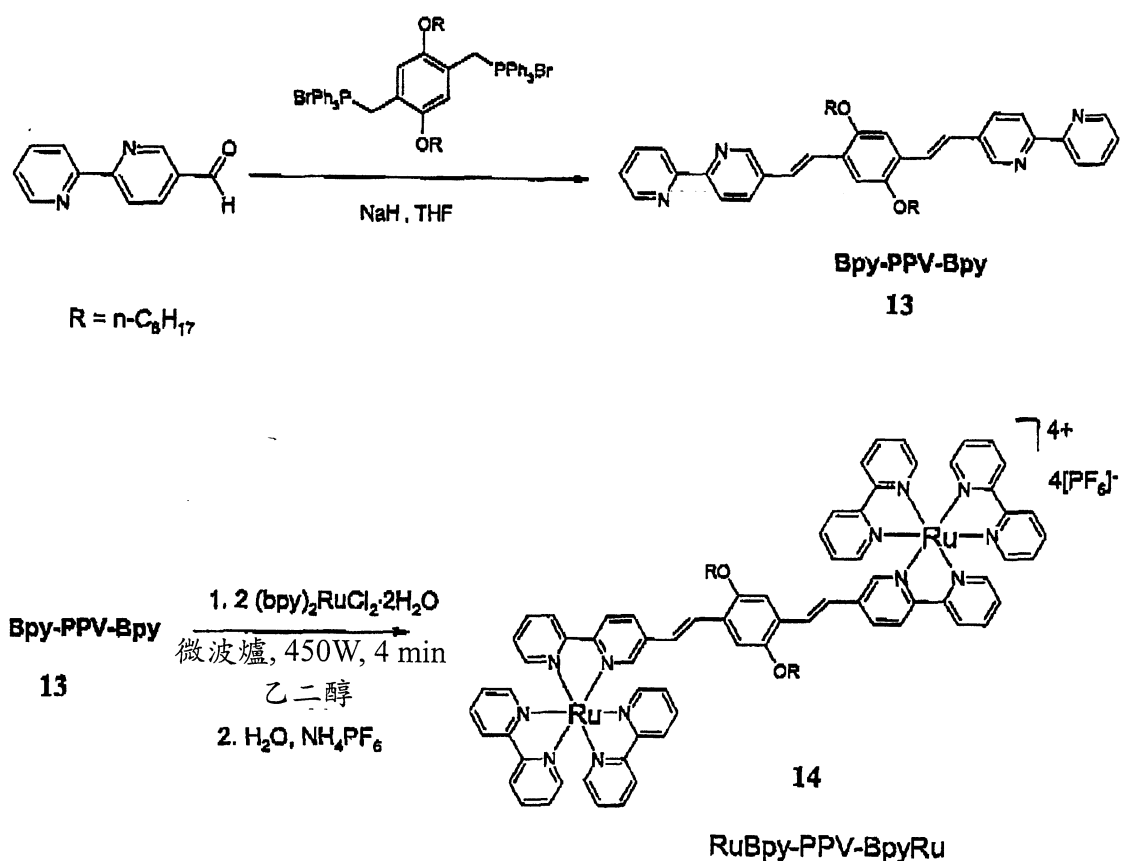
流程圖 3

[bpy<sub>2</sub>Rubpy-ph<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 9 之合成係根據流程圖 3 進行。以 4-三

甲基矽烷-苯基-硼酸 10 使化合物 3 受到 Suzuki 交叉偶合反應，俾製得  $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{雙吡啶}(4\text{-三甲基矽烷-雙苯基-雙吡啶}))_4$ 。使用氯化碘，以三甲基矽烷取代基之取代作用造成鹵素官能化之化合物 5，其係接著用於鈦(0)催化的與雙苯基-4-硼酸之交叉偶合反應，俾製得  $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{雙吡啶}(4\text{-三甲基矽烷-雙苯基-雙吡啶}))_9$ 。藉適用預備的厚層色層分析之色層分析(洗提液： $\text{NaCl}$  (1):  $\text{H}_2\text{O}$  (10):  $\text{CH}_3\text{CN}$  (40):  $\text{MeOH}$  (10)) 純化化合物。

### 實施例 3

$[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{bpy})\text{PPV}(\text{bpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2][\text{PF}_6]_4$  14 之合成



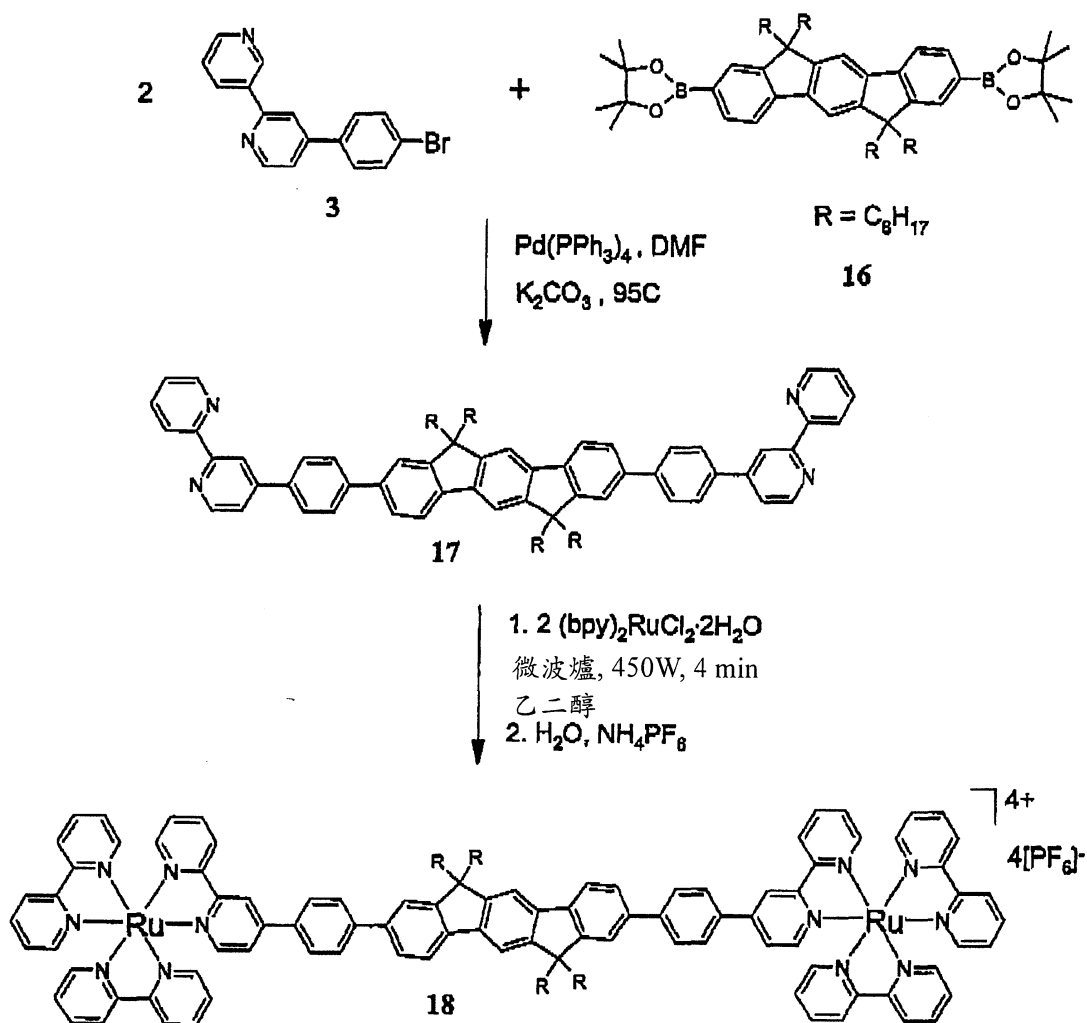
流程圖 4

$[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{bpy})\text{PPV}(\text{bpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2][\text{PF}_6]_4$  14 之合成係根據流程圖 4 進行。根據流程圖 4 於另一實驗室中合成配位基 13，且剛接收

時使用。使用如先前所述供合成金屬-離子錯合物7之微波爐程序製得雙核心鈦錯合物。將所製得之金屬-離子錯合物14分離為 $\text{PF}_6^-$ 且藉色層分析純化。此反應之產率幾乎是定量的。

#### 實施例4

[(bpy)<sub>2</sub>Rubpy-Flu-bpyRu(bpy)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> 18之合成



流程圖 5

根據流程圖 5 合成  $(\text{bpy})_2\text{Rubpy-Flu-bpyRu}(\text{bpy})_2(\text{PF}_6)_4$  18 錯合物。

A. 配位基 17 之合成。

使過量 4-溴-苯基 3 (49 毫克,  $15.7 \times 10^{-5}$  莫耳) 與四辛基苄基

雙硼酸酯(50毫克,  $5.22 \times 10^{-5}$ 莫耳)及六倍過量的碳酸鉀(43毫克,  $3.1 \times 10^{-4}$ 莫耳)混合於10毫升二甲基甲醯胺中。於使用3循環泵送-冷凍-解凍脫氣後,將反應混合物放置於惰性氣壓( $N_2$ )中。接著,添加鈹(0)四(三苯基膦)(6毫克,  $5.2 \times 10^{-6}$ 莫耳),並且於 $95^\circ C$ 加熱混合物15小時。於移除溶劑後,以水清洗粗製產物且通過賽里特(celite)矽藻土過濾。以己烷及氯仿之清洗移除未反應的化合物。藉再結晶兩次進一步純化,自甲醇製得黃色產物。四辛基節基芴雙吡啶17生成白色粉末(產率44%)。接著使用上述針對金屬-離子錯合物7之微波法製備金屬-離子錯合物  $(bpy)_2Ru(bpy)Flu(bpy)_2(PF_6)_4$  18。

#### 實施例5

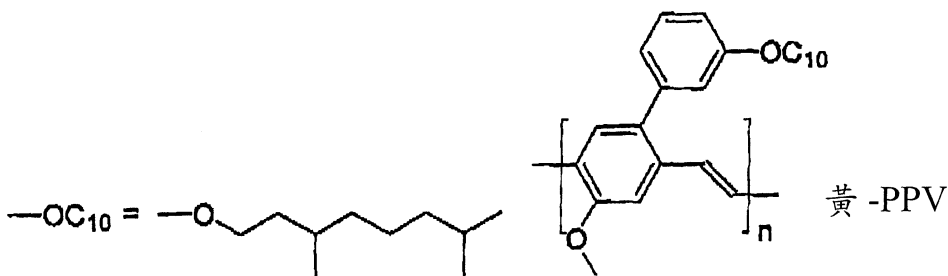
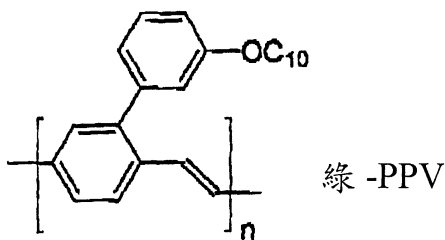
聚(2-(間-3,7-二甲基辛氧基-苯基)-對-伸苯基-伸乙烯基(綠-PPV)之合成

根據以下程序製備發綠光聚合物聚(2-(間-3,7-二甲基辛氧基-苯基)-對-伸苯基-伸乙烯基(綠-PPV)。於乾燥的三頸瓶中,藉通過連續氮氣流且加熱至基板 $100^\circ C$ ,使2,5-雙(氣甲基)-1(間-3,7-二甲基辛氧基-苯基)苯(15.03克,  $3.69 \times 10^{-2}$ 莫耳)於2升無水二噁烷(蒸餾過)之溶液中脫水1小時。以兩份溶解於無水及脫氣的二噁烷(2次150毫升)添加鹼(24.76克, 0.22莫耳, 6當量)。於基板 $100^\circ C$ 加熱溶液2小時。添加少量醋酸(20毫升)以驟冷鹼。顏色自綠色變為螢光綠/黃色。接著於水中使溶液沉澱。於過濾後,藉著在 $60^\circ C$ 加熱2小時且沉澱於甲醇中,使粗聚合物溶解於THF中。重複此程序。於真空中乾燥聚合物,且於黃色纖維中之產量為8克聚合物(65%)

GPC：對著聚苯乙烯標準品，UV偵測  $M_n = 3.0 \times 10^5$  克/莫耳， $M_w = 1.5 \times 10^5$  克/莫耳。

PL： $\lambda_{max} = 525$  毫微米。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.9-6.8 (br. M, 9H), 4.2-3.9 (br. M, 2H), 2.0-1.0 (br. m, 13H), 0.9 (s, 6H)。

黃色 PPV 及黃色 PPV 與綠色 PPV 之共聚合物類似地合成。



實施例 6 (非根據本發明)

ITO/綠-PPV + 19.8 mM  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{PF}_6]_2 / \text{Al}$

### 1. 裝置結構及製法

圖 1 示意地顯示電致發光裝置之斷面圖。兩色 EL 裝置 1 包含玻璃基板 2、第一電極 3 (於本具體例中為 120 毫微米透明 ITO 層)、電致發光層 5 及第二電極層 7。EL 層 5 (於本實施例中為 70 毫微米厚) 包含供發出第一顏色光之第一 EL 化合物，其於本實施例中為聚(2-(間-3,7-二甲基辛氧基-苯基)-對-伸苯基-伸乙烯基(綠-PPV)，以及供發出第二顏色光之第二 EL 化合物(發紅光之金屬-離子錯合物  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{PF}_6]_2$ )。第二 EL 化合物係為具  $\text{PF}_6^-$  抗衡離子之離子化合物。金屬離子為其上

連接三個 2,2'-雙吡啶配位基之 Ru(II)。沒有配位基係以共軛部分取代。於此實施例中之電極 7 為 100 毫微米厚之鋁。裝置之通式可縮寫為：ITO/綠-PPV + [Ru(bpy)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>/Al。

EL 裝置 1 可如下製造：

經覆蓋 120 毫微米 ITO 層之玻璃板 2 係以 UV/O<sub>3</sub> (UVP PR-100) 處理 ITO 側達 10 分鐘。藉著在室溫添加適量金屬-離子錯合物至攪拌過夜之綠-PPV 二氯甲烷溶液，自 2 毫克金屬-離子錯合物分散於 50 微升丙烯腈之儲備溶液製備含 3 毫克/毫升發綠光聚合物聚(2-(間-3,7-二甲基辛氧基-苯基)-對-伸苯基-伸乙基(綠-PPV)與 19.8 mM 金屬-離子錯合物 [Ru(bpy)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 之溶液。進一步在 RT 攪拌綠-PPV/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ru-錯合物溶液，且於旋轉塗佈前通過 5 微米 PTFE 濾器 (Millex, Millipore) 過濾。接著藉旋轉塗佈 (自 BLE Laboratory Equipment GmbH 之旋轉塗佈機，1200 轉/分鐘 (10 秒)，接著為 300 轉/分鐘 (25 秒)) 自綠-PPV/金屬-離子錯合物溶液製得 70 毫微米電致發光層 5。接著於真空室中，於壓力為 8.0-9.0×10<sup>-6</sup> 托耳下，以速率 5 Å/秒之速率沉積鋁電極層 7。整個製法係於含氧及水含量低於 1 ppm 之手套盒中進行。

## 2. 光電性質

於室溫下，以自動電流-電壓-光 (IVL) 測量單元 (HP 2400 Source Meter, HP 6517A Electrometer) 測量於 1 製得之裝置的電性質。使用經光度計 (Minolta LS-110) 校正之光-二極體測量裝置之光輸出。另外，可使用光纖替代光-二極體，且可測量電-發光頻譜 (Ocean Optics, S2000)。藉記錄固定壓力下之放射

光譜(經由連接至光譜計之玻璃纖維)可描繪發光特徵。於含氧及水含量低於1 ppm之手套盒中進行測量。

於電極蒸發後之2小時內，使以上第1節製得之裝置受到線性電壓掃描，於0 V開始且於+10 V停止，且接著回到-10 V，其中“+”相當於在ITO電極層7上為正電壓，以下亦稱為正偏壓，且“-”代表在ITO電極層上為負電壓，以下稱為逆偏壓。

當偏壓超過特定門檻值時，亦稱為“開始”，電流通過裝置1。於本實施例中，同時於逆及正偏壓建立電流。然而，僅於正偏壓觀察到光-電流及因而發光。發出之光係為自金屬-離子錯合物發出之紅光及自綠-PPV聚合物發出之綠光的組合。

明顯地，此裝置不是根據本發明之兩色裝置，因為其於第一方向偏壓不發光(與相反的第二方向偏壓所發出的光不同)。

實施例7(非根據本發明)

ITO/綠-PPV + 0.79 mM [Ru(bpy)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>/Al

除了添加遠較低量的金屬-離子錯合物產生0.79 mM之金屬-離子錯合物溶液外，重複實施例6。於0 V/+10 V/-10 V電壓掃描期間，在正電壓下，可觀察到發綠光。於逆偏壓下，未觀察到發光。因此，此裝置不是根據本發明之兩色裝置。

實施例8(根據本發明)

ITO/綠-PPV + [(bpy)<sub>2</sub>Rubpy-ph<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 9/Al

重複實施例6之製法及測量兩者，差異處在於本實施例中

所用之金屬-離子錯合物為  $[(bpy)_2Rubpy-ph_4][PF_6]_2$  9。對照實施例6之錯合物，金屬-離子錯合物9具有以可區別的共軛部分取代之配位基(即  $bpy-ph_4$ )，可區別的共軛部分係為四苯基一價基團  $ph_4$ 。於EL層旋轉塗佈之溶液中的金屬-離子錯合物濃度相當低，約1.2 mM。

摻雜1.2 mM  $[(bpy)_2Rubpy-ph_4][PF_6]_2$  9之裝置同時通過正及逆偏壓。於正偏壓下可自釘單核心錯合物9觀察到主要為紅色發光，且於逆偏壓下自聚合物觀察到綠色發光。因此，此裝置係為兩色裝置。

倘若金屬-離子錯合物之濃度低於約0.79 mM，則僅於正偏壓下得到光電流。於正偏壓下取得之發光頻譜顯示分別自聚合物及釘單核心錯合物之綠及紅色發光。大部分發光係來自聚合物。

於高濃度下( $2.0 \times 10^{-3}$  M)，可觀察到兩色效應，其中於正偏壓下自釘單核心錯合物之純紅色發光及於逆偏壓下之綠光。

實施例9  
ITO/綠-PPV + 50重量%  $[bpy_2Rubpy-ph_4-bpyRubpy_2][PF_6]_4$  7/Al

重複實施例6，差異為於本實施例中之EL化合物為雙核心釘金屬-離子錯合物  $[bpy_2Rubpy-ph_4-bpyRubpy_2][PF_6]_4$  7。

圖2顯示通過根據本發明EL裝置針對0 V至+10 V至-10 V電壓掃描而為施加偏壓V(以伏特計)函數之電流I(以安培計)圖。

就施加偏壓之函數而言，電流幾乎對稱於0 V，其中以約1至2 V(就逆偏壓而言為-1至-2 V)。正確的開始電壓取決於施加的預加壓電壓，若有的話，取決於電壓掃描速率。圖2

顯示於正偏壓之滯後現象，下方曲線相當於自0 V掃描至+10 V，且上方曲線相當於自+10 V掃描至0 V。滯後現象被認為係由於離子梯度未於第一正向掃描期間發展之緣故。預加壓裝置有助於抑制滯後現象。

圖3顯示藉圖2中所示電流產生而為施加偏壓(以伏特計)函數之光-電流 $I_{ph}$ (以安培計)圖。

光-電流(為藉EL裝置發光量之指標)大體上遵循圖2之電流。倘若正偏壓返回掃描相較於逆偏壓掃描顯示(再度地)根據本發明之EL裝置不是(發光)二極體，則光-電流差不多對稱於0 V。於10 V時，可得到明顯高於100 C /平方公尺之亮度。

圖4顯示圖2之EL裝置於正偏壓下之放射頻譜，相對照射度RI(無因次單位)對波長 $\lambda$ (以毫微米計)。放射頻譜係為藉雙核心Ru-錯合物發出之紅光的特徵。

圖5顯示圖2之EL裝置於逆偏壓下之放射頻譜，相對照射度RI(無因次單位)對波長 $\lambda$ (以毫微米計)。放射頻譜相當於綠-PPV共軛聚合物之放射頻譜。

由於於正偏壓發紅光且於逆偏壓發綠光，本實施例之EL裝置係為兩色裝置。以兩空氣安定的電及(即ITO及Al)可觀察到兩色效應。

自實施例6至9當可明白，為了在具有EL層(含第一EL化合物，尤其是共軛聚合物，以及為金屬-離子錯合物形式之第二EL化合物)之EL裝置中觀察兩色效應，至少一金屬-離子錯合物之配位基以適用於修飾EL層電荷注射及/或電荷傳

輸及/或發光性質之可區別的共軛部分取代是必要的。

#### 實施例 10

ITO/綠-PPV + [bpy<sub>2</sub>Rubpy-ph<sub>4</sub>-bpyRubpy<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> 7/Al

為了探究實施例 9 之裝置，進一步製造含有金屬-離子錯合物 [bpy<sub>2</sub>Rubpy-ph<sub>4</sub>-bpyRubpy<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> 7 之另一 EL 裝置。

將 +6.0 V 之固定偏壓施加至製得的裝置(時間 t = 0 秒)，且藉裝置於 625 毫微米發光之強度係以時間之函數測得。可觀察到，對照於習知的 oLEDs，發光不是立即的。隨著時間通過，發光強度單調地成凹面逐漸提高至 t = 140 秒，且於時間達到實質上為零強度時(於約 t = 250 秒)後單調地成凹面下降。

光強度變化所觀察到的時間規模顯示離子傳輸現象係以必要方式影響發光。

#### 實施例 11

ITO/綠-PPV + [bpy<sub>2</sub>Rubpy-ph<sub>4</sub>-bpyRubpy<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> 7/Al

為了探究實施例 9 之裝置，進一步製造含有金屬-離子錯合物 [bpy<sub>2</sub>Rubpy-ph<sub>4</sub>-bpyRubpy<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> 7 之另一 EL 裝置。

所製得的 EL 裝置首先在 +7 V 之正偏壓下預加壓 1 分鐘，自鈦金屬-離子錯合物產生紅光發射，接著施加 -6 V 之逆偏壓。當逆偏壓時，發光立即停止。接著，於約 1 至 2 分鐘之時間規模下，逐漸地建立綠光發射。當偏壓逆向至正偏壓 +7 V 時，綠光發射立即停止，且於約 1 至 2 分鐘期間內，紅光發射逐漸發展。

此實施例再度地指出涉及光發射中之離子移動程序且進一步說明兩色效應是可逆的。不似習知的發光電化學電池

(其中離子移動對於獲致光發射亦是必要的)，本發明之兩色EL裝置係本質上對稱的，因為紅光發射總是於正偏壓產生且綠光係於逆偏壓下產生。這是與裝置之循環歷史無關的。

#### 實施例 12

ITO/綠-PPV + [bpy<sub>2</sub>Rubpy-ph<sub>4</sub>-bpyRubpy<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> 7/Au

除了使用金陰極替代鋁陰極外，本實施例與實施例9相同。

此EL裝置表現之行為類似於實施例8之裝置；其係於正偏壓下發紅光且於逆偏壓下發綠光。

#### 實施例 13(非根據本發明)

ITO/Au/綠-PPV + [bpy<sub>2</sub>Rubpy-ph<sub>4</sub>-bpyRubpy<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> 7/Au

經覆蓋ITO層之玻璃板係以UV/O<sub>3</sub>(UVP PR-100)處理ITO側達10分鐘。接著以0.5毫微米/秒之速率將金層沉積於ITO表面上，直到得到20毫微米之厚度為止。金層係充分薄以致於呈透明。接著藉旋轉塗佈(每分鐘1000轉，10秒)2.5毫升含7.5毫克綠-PPV及5.0毫克[bpy<sub>2</sub>Rubpy-ph<sub>4</sub>-bpyRubpy<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> 7之二氯甲烷溶液將EL層沉積於Au層上，製得具1重量份之聚合物及0.4重量份之Ru-錯合物。為了避免Au電極降解，小心地以棉花籤(於丙酮中潤濕)清潔電極接點。接著以0.25毫微米/秒之速率將第二100毫微米厚之Au電極層沉積於EL層上。

使所製得之EL裝置受到正偏壓，俾自Ru錯合物產生紅光發射。施加逆偏壓亦產生紅光發射。因此，此EL裝置不是根據本發明之EL裝置。明顯地，本實施例之EL裝置實質上是对稱的。(由於金電極不相同之緣故，可觀察到某些不同

的逆及正電流；設置於硬壓縮物質(此處為ITO)上之金電極表現與沉積於軟壓縮物質(此處為有機EL層)上者不同)。

實施例12與13之比較證實為了觀察兩色效應，EL裝置必須是不對稱的。於以上根據本發明之實施例中，藉不同電極引入不對稱性。

#### 實施例14

ITO/綠-PPV + [(bpy)<sub>2</sub>Rubpy-PPV-bpyRu(bpy)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> 14/Al

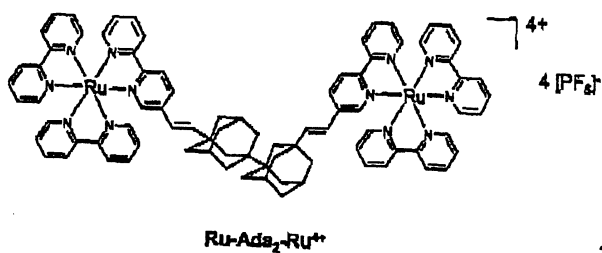
依照實施例9之程序，除了所用之鈦錯合物為[(bpy)<sub>2</sub>Rubpy-PPV-bpyRu(bpy)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> 14外，製備與實施例9相同之裝置。

於所製得的EL裝置中，可於正及逆偏壓下觀察到電流及光-二極體電流。於正偏壓下，EL裝置發出紅光，且於逆偏壓下發出綠光。綠光發射之亮度明顯地低於自實施例9含[bpy<sub>2</sub>Rubpy-ph<sub>4</sub>-bpyRubpy<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> 7之裝置得到的發射強度。

實施例15(非根據本發明)

ITO/綠-PPV + [bpy<sub>2</sub>Rubpy-Ada<sub>2</sub>-bpyRubpy<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> 15/Al

依照實施例9之程序，除了所用之鈦錯合物為[bpy<sub>2</sub>Rubpy-Ada<sub>2</sub>-bpyRubpy<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> 15外，製備與實施例9相同之裝置。應注意金剛烷部分Ada<sub>2</sub>不是共軛部分，而是飽和部分。



**15**

於所製得的EL裝置中，可於正偏壓下觀察到電流及光-二極體電流。然而，於逆偏壓下，可觀察到電流，但無光-二

極體電流EL裝置，顯示於逆偏壓下不發光。於正偏壓下，EL裝置同時發紅及綠光。

實施例9、14及15之結果證實，為了觀察兩色效應，鈦錯合物必須具有以共軛部分取代之配位基。

實施例16(非根據本發明)

ITO/Au/綠-PPV + Rubpy<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>/Al

依照實施例9之程序，除了實施例9之鈦錯合物以Rubpy<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>取代外，製備與實施例9相同之裝置。對照實施例9之鈦錯合物，錯合物Rubpy<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>係為非離子化合物。氰基團係配位結合於金屬-離子，且因而當施加偏壓時無法移入建立於EL層之電場中。

使因而製得之EL裝置分別受到正及逆偏壓，正偏差再度地相當於在正電壓下為ITO陽極且在負電壓下為陰極。

於正偏壓下，可觀察到之電流及光-電流係為電流及光-電流之開始為約+11 V，其明顯地高於針對用於實施例9之充電的鈦錯合物所觀察者。

當進行電壓掃描時，可觀察到相較於實施例9之EL裝置明顯較低的滯後現象，此與本實施例之錯合物不具可移動的離子之事實一致。改變綠-PPV對Ru錯合物之比例影響發出光線之量及顏色，但不會影響光發射之開始。於正偏壓下發出之光是純的，但為紅與綠光之混合物。增加Ru錯合物相對於聚合物之量提高了相對於綠光之紅光發射。

於逆偏壓下，EL裝置不會通過任何電流，因此於光-二極體中無法觀察到光-電流。由於在負電壓下之習用EL裝置接

近故障(此處為約-17 V)，可觀察到微弱光發射。於此高電壓下，甚至高功函數ITO可注射電子。

本實施例證實，為了觀察兩色效應，可移動於EL裝置內之離子存在是必要的。

實施例17(非根據本發明)

ITO/綠-PPV + 11重量% bpy<sub>2</sub>Rubpy-ph<sub>4</sub>-bpyRubpy<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub> 7 + 72重量% N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>/Au

依照實施例9之程序，除了鹽N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>之添加量使得EL層包含11克Ru-錯合物及72克鹽外(就每100克聚合物而言)，製備與實施例9相同之裝置。於每100克聚合物具72克鹽相當於相較於實施例9之EL裝置(其中未加鹽)於EL裝置內移動的離子之10倍濃度增加，其中假設N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>離子太高以致於無法移動，因而所有可動的離子為PF<sub>6</sub><sup>-</sup>。

使因而製得之EL裝置分別受到正及逆偏壓。同時於正及逆偏壓下可觀察到電流及光-二極體電流。光發射是非常均勻的。於兩情形中發出之光顏色係代表自Ru錯合物發射之紅光。未觀察到綠光發射。未觀察到兩色效應。EL裝置顯示具代表性之電致發光電池之行為。雖然不同電極材料之存在係為發光的電化電池之代表，但可於逆及正偏壓下觀察到類似的行為。添加鹽之效果可藉著由電極材料差異性所產生的效果之差異得到。明顯地，為了觀察兩色效應，必須避免此對稱性。

實施例18

ITO/綠-PPV + [bpy<sub>2</sub>Rubpy-ph<sub>4</sub>-bpyRubpy<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> 7/Al

使用實施例9中摘述之方法製造EL裝置。以二級離子質譜儀(SIMS)分析所製得之EL裝置。確切地，遍及EL層測量與EL層呈直角方向之鈦濃度。所測量之Ru濃度實質上遍及EL層，代表Ru錯合物均勻地散佈於層內(因而聚合物均勻地散佈於層內，因為EL層僅包含此兩成分)。

製備新的相同EL裝置，其係分別於逆及正偏壓下加壓一特定期間。於正偏壓下可觀察到紅光發射，於逆偏壓下觀察到綠光。使經加壓的EL裝置受到上述之SIMS測量。測量結果顯示Ru錯合物保持均勻地散佈於EL層中。

本實施例顯示，於本實施例中觀察到之兩色效應不是由於EL層內不同重組區(每一具不同光發射顏色)存在之緣故。

實施例19

綠-PPV + [bpy<sub>2</sub>Rubpy-ph<sub>4</sub>-bpyRubpy<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> 7

旋轉塗佈於適合基板上之綠-PPV + [bpy<sub>2</sub>Rubpy-ph<sub>4</sub>-bpyRubpy<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> 7薄膜係位於於射有矽尖端之原子力顯微鏡(AFM)中。接著以敲擊模式操作之尖端於EL層表面繪圖。使用此測量，可建立反映高度差(反映相位差)之表面影像。

為了便利解釋所得到的影像，以相同的薄膜(除了其僅含綠-PPV聚合物且不含鈦錯合物外)重複試驗。

表面影像之比較顯示純聚合物膜之形態實質上與聚合物+Ru錯合物膜之形態相同。於影像中可見的差異係歸因於尖端分別與Ru分子及聚合物分子間之交互作用差異，且不會反映真實的高度差或相位差。

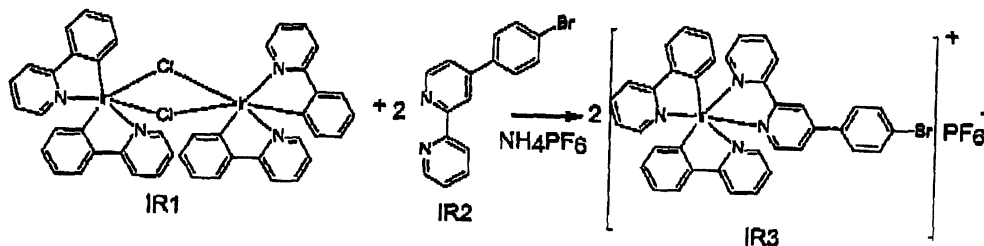
實質上相同的形態顯示在聚合物+Ru錯合物膜中沒有大規

模的相分離，此也證實本發明之兩色效應沒有受到自相分離薄膜之不同相區域發射之影響。以相分離薄膜為基礎之兩色效應係於技藝中已知。

相反地，倘若謹慎地引入大規模分離，則本發明之兩色效應消失。舉例來說，倘若於實施例9之EL裝置中之PF<sub>6</sub>離子以氟離子取代，則生成的鈱錯合物難溶於綠-PPV聚合物中，造成具大規模分離的EL層之EL裝置(其未顯示任何兩色效應)。

#### 實施例 20

#### [Ir(ppy)<sub>2</sub>bpyPhBr][PF<sub>6</sub>] IR3 之合成



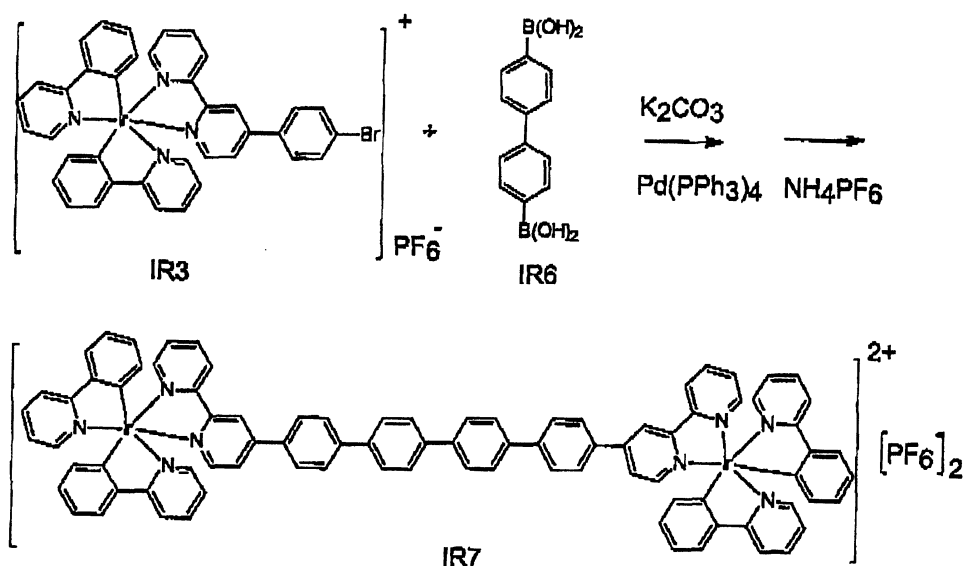
將適量(0.13克，0.123毫莫耳)鉱化合物 IR1(根據由 Spouse 等人於 J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 6653-6659 發表之程序合成)及適量(0.06克，0.194毫莫耳)雙吡啶基衍生物 IR2(= 2，如上)溶解於二氯甲烷/甲醇(3:1，20立方公分)中，且於氮氣壓下加熱至迴流3小時。使溶液體積減至5立方公分，並且添加甲醇(10立方公分)。添加過量的飽和甲醇六氟磷酸銨。濾出生成的沉澱物，且以水(20立方公分)、甲醇(20立方公分)及最後二乙基醚(20立方公分)清洗，俾生成為亮黃色固形物之金屬-離子錯合物 IR3(0.141克，60%)。

#### 實施例 21

[Ir(ppy)<sub>2</sub>bpy][PF<sub>6</sub>] IR5 之合成

使用實施例 20 之方法合成 [Ir(ppy)<sub>2</sub>bpy][PF<sub>6</sub>] IR5，其中以 2,2'-雙吡啶基取代其苯基溴取代之衍生物 IR2。

## 實施例 22

[Ir(ppy)<sub>2</sub>bpyPh<sub>4</sub>bpyIr(ppy)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> IR7 之合成

使用冷凍、泵送、解凍技術使金屬-離子錯合物 IR3 (0.035 克，0.036 毫莫耳)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.04 克，過量) 及二硼酸化合物 IR3 (0.004 克，0.018 毫莫耳) 於無水 DMF (35 立方公分) 中之混合物脫氣三次。接著添加四-三苯基膦鈀 (0.4 毫克，0.00036 毫莫耳)。於真空下移除 DMF。以水 (3 x 30 立方公分)、甲醇 (30 立方公分) 及二乙基醚 (30 立方公分) 清洗生成的固形物。使固形物溶解於二氯甲烷中且施於以二氯甲烷/甲醇 95:5 洗提之矽膠管柱中。合併黃色餾份，並且於真空中移除溶劑。接著使用預備的薄層色層分析 (使用 MeCN (40): H<sub>2</sub>O (10): MeOH (10): NaCl (1)) 純化固形物。移除最緩慢的帶區，且使用洗提液洗掉化合物。以六氟磷酸銨沉澱所預的錯合物，俾生成

為黃/橙色固形物之IR7(0.017克，52%)。

實施例 23(非根據本發明)

ITO/綠-PPV + 40 重量% [Ir(ppy)<sub>2</sub>bpy][PF<sub>6</sub>] IR5/Au

於進一步處理前，以UV/O<sub>3</sub>(UVP PR-100)處理經覆蓋120毫微米透明ITO電極層之玻璃板達10分鐘。於ITO層頂部，藉旋轉塗佈含3毫克/毫升發綠光聚合物聚(2-(間-3,7-二甲基辛氧基-苯基)-對-伸苯基-伸乙烯基(綠-PPV)與適量[Ir(ppy)<sub>2</sub>bpy][PF<sub>6</sub>] IR5之二氯甲烷溶液沉積EL層。選擇溶液中之Ir-錯合物量使得生成的EL層含有1克綠-PPV及0.4克Ir-錯合物。用於旋轉塗佈之溶液係藉著在RT下過夜攪拌對應的綠-PPV/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液、接著添加Ir-錯合物、於RT下攪拌所製得之溶液1小時及通過5微米PTFE濾器(Millex, Millipore)過濾而製得。EL層具厚度為60-70毫微米，其係藉著以每分鐘1200轉(10秒)，接著每分鐘300轉(25秒)旋轉而得。於EL層頂部上，藉真空蒸發作用，以0.25毫微米/秒之速率沉積100毫微米之Au陰極層。

因之製得的EL裝置通常以ITO/綠-PPV + 40 重量% [Ir(ppy)<sub>2</sub>bpy][PF<sub>6</sub>] IR5/Au表示。

於正偏壓(於ITO電極上為正電壓)及逆偏壓下加壓EL裝置。記錄電流對施加偏壓及光-電流對施加偏壓。於正及逆偏壓下可同時觀察到電流及光-電流。曲線差不多對稱於0V，且電流及光-電流之開始為約(-)4至(-)5V。於正及逆偏壓下發光之頻譜大體上相同( $\lambda_{\max}$ 約575毫微米)且及類似分散於聚乙烯基吡啶中之[Ir(ppy)<sub>2</sub>bpy][PF<sub>6</sub>] IR5的光發射頻譜。

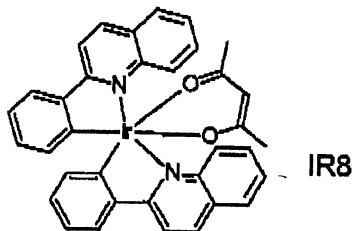
實施例 24

ITO/綠-PPV + [Ir(ppy)<sub>2</sub>bpyPh<sub>4</sub>bpyIr(ppy)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> IR7/Au

重複實施例 23，其差異為所用之 Ir-錯合物為雙核心錯合物 [Ir(ppy)<sub>2</sub>bpyPh<sub>4</sub>bpyIr(ppy)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> IR7。選擇 IR7 量使得 EL 層中之 Ir 核數及 PF<sub>6</sub> 離子與實施例 23 中相同。

藉著於逆偏壓及正偏壓下加壓於 EL 裝置而得之電流對施加偏壓及光-電流對施加偏壓圖差不多對稱於 0 V。開始為約 (-)4 至 (-)5 V。記錄正及逆偏壓下之發射頻譜。於正偏壓下，光發射主要來自金屬錯合物(聚合物：Ir-錯合物發射強度 = 1:5)。於逆偏壓下，來自聚合物之光發射是主要的(聚合物：Ir-錯合物發射強度 = 1.5:1)。因此，本實施例之 EL 裝置顯示出兩色效應，此較於對應的 Ru-錯合物中觀察者為少。  
實施例 25(非根據本發明)

ITO/綠-PPV + Ir(ppy)<sub>2</sub>acac IR8/Au



此 EL 裝置顯示類似二極體之行為(於逆偏壓下無電流)。於正偏壓下之光發射係為自聚合物及 Ir-錯合物發出之紅/綠光。

#### 【圖式簡單說明】

參照圖式及以上所述之具體例，當可明白及說明本發明之此等及其他態樣。

圖 1 示意地顯示電致發光裝置之斷面圖；

圖 2 顯示通過根據本發明 EL 裝置針對自 0 V 至 +10 V 且返回 -10 V 電壓掃描而為施加偏壓  $V$  (以伏特計) 函數之電流  $I$  (以安培計) 圖 ;

圖 3 顯示藉圖 2 中所示電流產生而為施加偏壓 (以伏特計) 函數之光-電流  $I_{ph}$  (以安培計) 圖 ;

圖 4 顯示圖 2 之 EL 裝置於正偏壓下之放射頻譜，相對照射度  $RI$  (無因次單位) 對波長  $\lambda$  (以毫微米計) ;

圖 5 顯示圖 2 之 EL 裝置於逆偏壓下之放射頻譜，相對照射度  $RI$  (無因次單位) 對波長  $\lambda$  (以毫微米計)。

【圖式代表符號說明】

- |   |       |
|---|-------|
| 1 | EL 裝置 |
| 2 | 玻璃基板  |
| 3 | 第一電極  |
| 5 | 電致發光層 |
| 7 | 第二電極層 |

### 伍、中文發明摘要：

一種電致發光裝置，其包含第一電極、第二電極及散佈於其間之電致發光層，該電致發光層包含可分別發出第一及第二顏色光之第一及第二電致發光化合物，該第一顏色光與該第二顏色光不同。電致發光裝置當以低電壓於第一方向偏壓時能夠可逆地發出具主要為該第一顏色之光，且當以低電壓於相反於該第一方向之第二方向偏壓時發出具主要為該第二顏色之光。第一電致發光化合物可為電致發光聚合物或低分子量共軛電致發光化合物。第二電致發光化合物係為金屬-離子錯合物，通常為具一或多個配位基之單核心或雙核心。該一或多個配位基之至少之一係經共軛部分取代，該共軛部分為例如低聚-伸苯基伸乙烯基或低聚-伸苯基衍生物。金屬-離子錯合物係為離子化合物，且具抗衡離子以供平衡當該電致發光裝置經偏壓時可移動於該電致發光裝置內之金屬離子的電荷。

## 陸、英文發明摘要：

An electroluminescent device includes a first electrode, a second electrode and, dispersed therebetween, an electroluminescent layer comprising a first and a second electroluminescent compound capable of emitting light of a first and a second color respectively, the first color being different from the second color. The electroluminescent device is capable of reversibly emitting light having predominantly the first color when biased at a low voltage in a first direction and light having predominantly the second color when biased at a low voltage in a second direction opposite to the first direction. The first electroluminescent compound may be an electroluminescent polymer or low-molecular weight conjugated electroluminescent compound. The second electroluminescent compound is a metal-ion complex, typically mono-kernel or bi-kernel, having one or more ligands. At least one of said one or more ligands is substituted with a conjugated moiety, such as an oligo-phenylenevinylene or an oligo-phenylene derivative. The metal-ion complex is an ionic compound and has counter ions for balancing the charges of the metal ion which are capable of migrating within the electroluminescent device when the electroluminescent device is biased.

### 拾、申請專利範圍：

1. 一種電致發光裝置，其包含第一及第二電極及散佈於其間之電致發光層，該電致發光層包含供發出第一顏色光之第一電致發光化合物、供發出與該第一顏色光不同的第二顏色光之第二電致發光化合物及含有與該第一及第二電致發光化合物所含任一種其他共軛部分不同之可區別的共軛部分之共軛化合物，

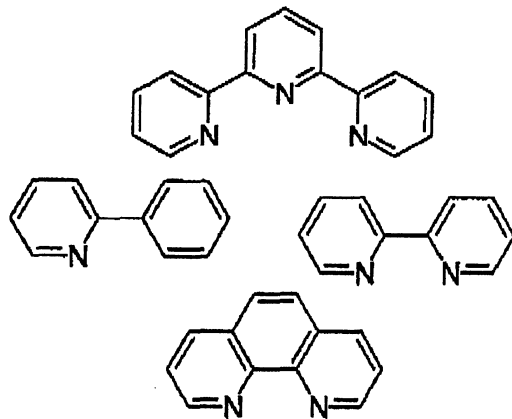
其中含有可區別的共軛部分之該共軛化合物與該第二電致發光化合物相同，

其中該第二電致發光化合物係為含有適用於當電致發光偏壓於第一方向及/或第二方向時可移動於電致發光層內之離子以分別發出第一或第二顏色光之離子化合物，其中該第二電致發光化合物係為金屬-離子錯合物，其包含一金屬及至少一可以可區別的共軛部分取代之配位基，該可區別的共軛部分經選擇得以造成於第一方向發出之光顏色與於第二方向發出之光顏色不同。

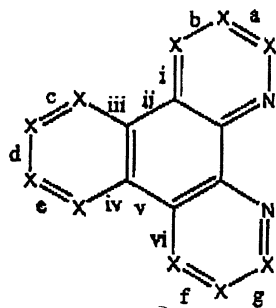
2. 如申請專利範圍第1項之裝置，其中該第一電致發光化合物係為具低分子量之有機共軛化合物或共軛聚合物。
3. 如申請專利範圍第1或2項之裝置，其中該第二電致發光化合物係為含Ru、Rh、Re、Os、Zn、Cr、Pd、Pt、Ir、Cu、Al、Ga或稀土金屬之金屬-離子錯合物。
4. 如申請專利範圍第3項之裝置，其中該金屬-離子錯合物含有選自由Ru(II)、Rh(I)、Re(I)、Os(II)、Zn(II)、Al(III)、Cr(III)、Pt(II)、Pt(IV)、Pd(II)、Ir(III)、Cu(I)、Ga(III)Ru(II)、

Ir(III)及Cr(III)及稀土金屬離子組成之群之金屬離子。

5. 如申請專利範圍第1、2、3或4項之裝置，其中該配位基係根據下式之一選擇：



或



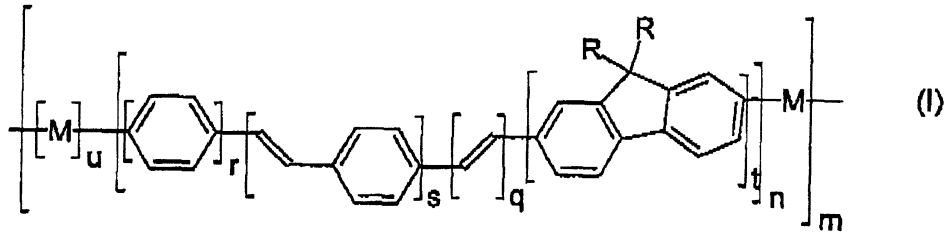
其中X獨立地為CH或N，基團X中至少之一較佳為N，且鍵a、b、c、d、e、f及g及鍵i/ii/iii與iv/v/vi之組合視情況以苯基團稠合或為稠合的芳族部分，其中芳族碳原子可以氮、氧、磷或硫原子取代，且其中根據上式之一選用之配位基的碳原子可以C<sub>1-6</sub>烷基、C<sub>2-6</sub>烯基、C<sub>2-6</sub>炔基、C<sub>3-4</sub>伸烷基、CN、鹵素、COOH、C<sub>1-3</sub>烷基-COOH、NO<sub>2</sub>、NH<sub>2</sub>取代。

6. 如申請專利範圍第1、2、3、4或5項之裝置，其中該可區別的共軛部分係為π-共軛化合物之一價、二價或多價基

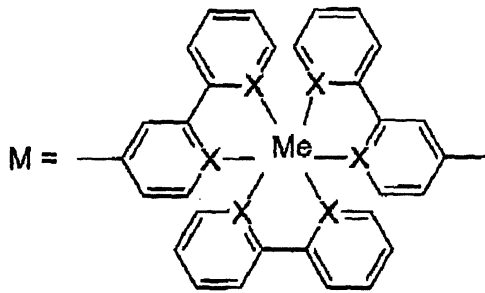
團或具增進的越鍵交互作用 (through bond interaction) 之  $\sigma$ -共軛化合物，其係選自由烯、炔、芳族化合物、芳基烯、噻吩、乙烯基噻吩、萸、苯胺、乙烯基吡啶、伸苯基乙烯及吡咯或選自該基團之共軛化合物的低聚合物、 $C_5$ - $C_{100}$ 稠合芳族烴(其中芳族碳原子可或不可經氮、磷、硫或氧原子取代)、含氟、方基(squaryl)或克基(croconyl)之共軛化合物組成之群，其中任一此等 $\pi$ -共軛或 $\sigma$ -共軛化合物之每一共軛碳原子可或不可經 $C_1$ - $C_{100}$ 烷基基團取代、分支鏈或非分支鏈、環狀或非環狀的，其中每一不相鄰的碳原子可經氧、硫、氮或磷原子取代或經鹵素、羥基、未經取代或經烷基取代的胺基、腓、烷基醚、分支鏈或非分支鏈的烷基及/或烯基、硝基、三烷基膦、未經取代或經取代的苯基、羧基、羧基酯、碳醯二胺或芳基取代，芳基為例如苯基、芳基基團視情況以烷基或烷氧基基團取代之基團。

7. 如申請專利範圍第1、2、3、4、5或6項之裝置，其中該第二電致發光化合物係為含有第一及第二金屬-離子及連接於其上之個別的第一及第二配位基之金屬-離子錯合物，其中經相同可區別的二價共軛部分取代之該第一及第二配位基係彼此相連。
8. 如申請專利範圍第7項之裝置，其中該金屬-離子為Ru(II)或Ir(III)，經鍵結的配位基為2,2'-二吡啶基或苯基吡啶基及可區別的二價共軛部分係為低聚-伸苯基、低聚-萸，例如低聚-雙萸或低聚-9,9'-螺雙萸或低聚-伸苯基伸乙烯基。

9. 如上述申請專利範圍中任一項之裝置，其中該第二電致發光材料為：

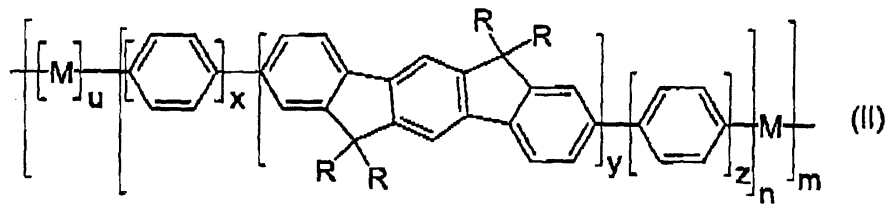


其中

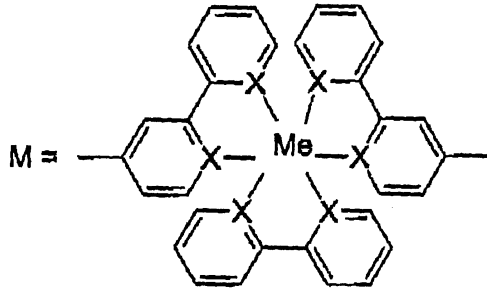


Me 為 Ru(II) 或 Ir(III)，X = C 或 N，n = 1-15，m = 1-100，u = 0 或 1，q = 0 或 1，且 s = 0-4，t = 0-4，r = 0-4，且 R 係相同或相異地為 H、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基或烷氧基或經取代或未經取代的 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 芳基。

10. 如申請專利範圍第 9 項之裝置，其中 n = 3-6，m = 1，r = 1，s = 0，且 t = 0，q = 0，u = 0 或 1。
11. 如申請專利範圍第 9 項之裝置，其中 n = 1-6，m = 1，s = 1，q = 0 或 1，且 t = 0，r = 0，u = 0 或 1。
12. 如申請專利範圍第 9 項之裝置，其中 n = 3-6，m = 1，s = 0，且 t = 1，r = 0，q = 0，u = 0 或 1。
13. 如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之裝置，其中該第二電致發光材料為：



其中



Me 為 Ru(II) 或 Ir(III)，X = C 或 N，n = 1-15，m = 1-100，u = 0 或 1，x = 0 或 1，z = 0 或 1，且 y = 1-10，R 係相同或相異地為 H、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基或烷氧基或經取代或未經取代的 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 芳基。

14. 如申請專利範圍第 13 項之裝置，其中 X = C 或 N，n = 1，m = 1，x = 1，z = 1，且 y = 1，u = 0 或 1。
15. 如上述申請專利範圍中任一項之裝置，其中該第一及第二電致發光化合物係為一種及相同化合物。

92114763  
拾壹、圖式：

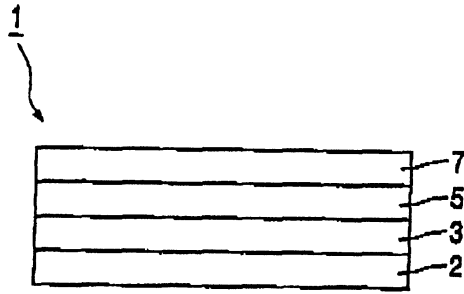


圖 1

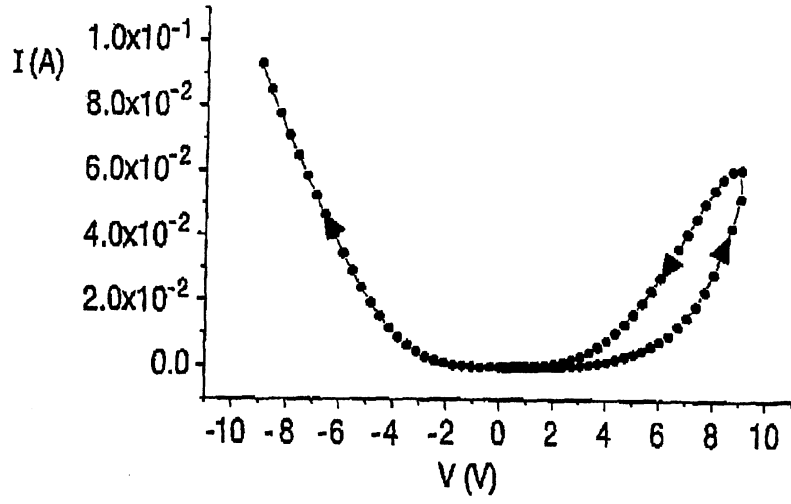


圖 2

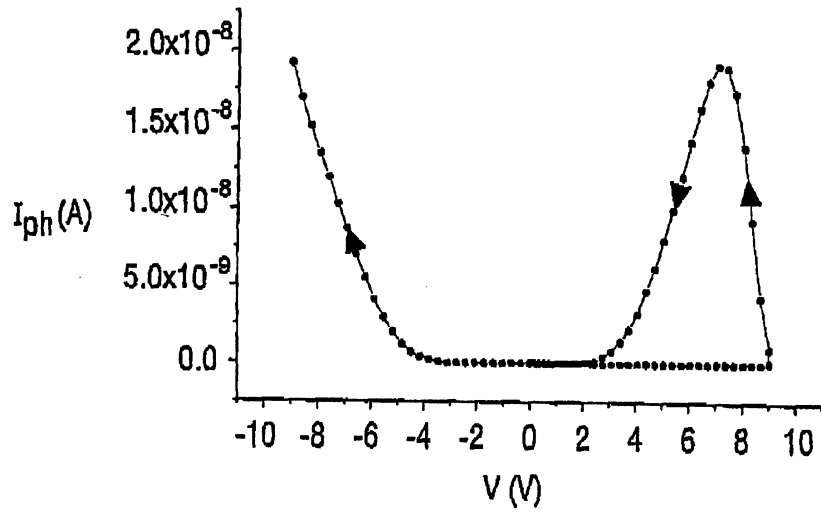


圖 3

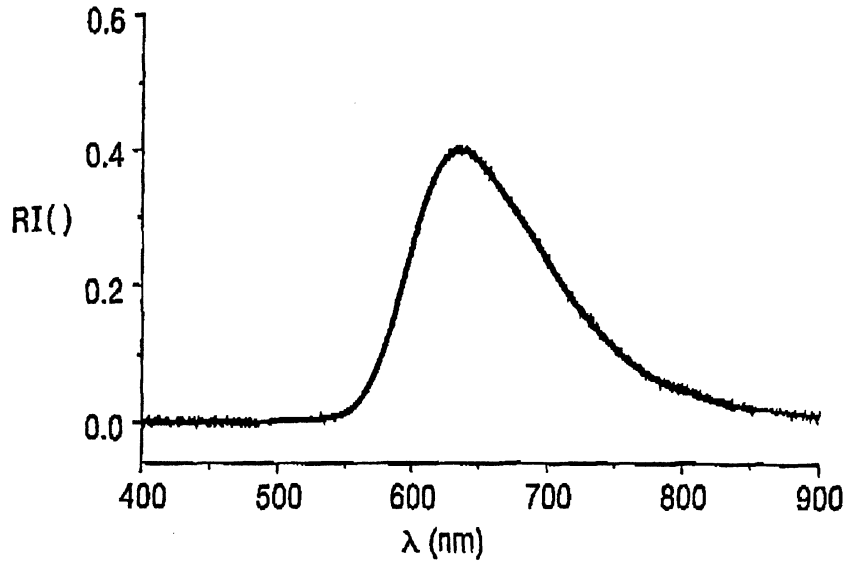


圖 4

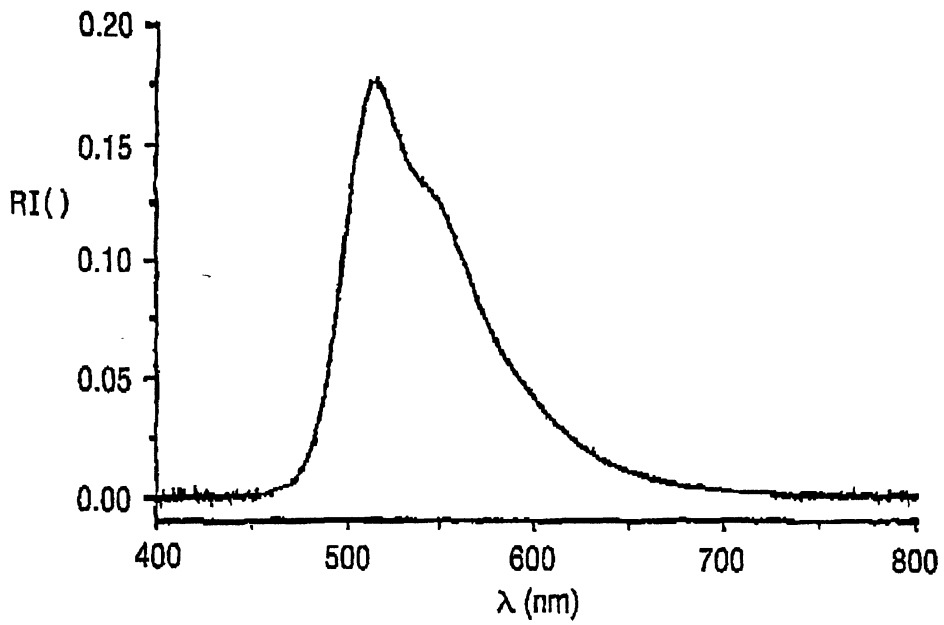


圖 5

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：

- 1 EL 裝置
- 2 玻璃基板
- 3 第一電極
- 5 電致發光層
- 7 第二電極層

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：