

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

英 國(地區) 申請專利，申請日期：1999.2.1. 案號：99 01971.3 ， 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (7/)

由一種電致發光材料的有機金屬錯合物所發射的光之波長視金屬及配位基而定。

一般而言，所發射光之波長愈短，就愈難獲得有效的電致發光材料，且特別是在光譜之紫外光區域發光的電致發光材料到目前為止還不可能被製造出來。

一種可以發射紫外光的電致發光材料具有某一範圍的應用，且可作為一種紫外光光源而不需要高溫或複雜的高能量或真空設備，所以可取代該等紫外光光源。

例如，一些裝置以及顯示器等等，其中紫外光係用以激發其他材料，使得這些材料可在可見光譜中發射螢光。

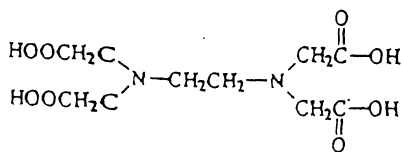
我們現在已經發明出可以發射紫外光的有機金屬錯合物。

根據本發明，提供一種在光譜之紫外光區域可以發光的電致發光材料，這種材料包含一種過渡金屬、鏷系元素或錒系元素以及一種多胺配位基的有機金屬錯合物。

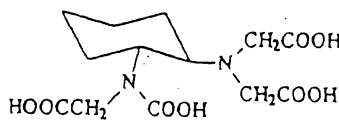
較佳金屬是 III 價態釷。

較佳配位基是乙二胺四乙酸 EDTA，DCTA，DTPA，以及 TTHA。

這些呈乙酸形式化合物之結構式如下所示。



EDTA



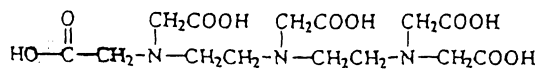
DCTA

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

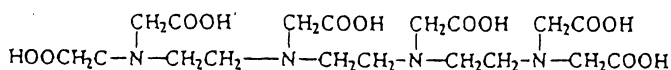
訂

線

五、發明說明 ()

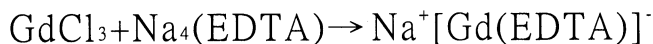


DTPA



TTHA

有機金屬錯合物可藉由氯化釷與胺的鹼金屬鹽(例如鈉鹽)之反應製得，對於 EDTA 而言該反應是：



對於其他的多胺則使用對應的鹼金屬鹽。

具備多於三官能的多胺如 EDTA、DCTA、DTPA、TTHA 之後，錯合物可呈一種鹽(如鹼金屬)形式，且可以這種形式被使用。或者是，一種過渡金屬、鑷系元素或鈷系元素鹽，例如 $\text{Ln}^*[\text{Ln}(\text{EDTA})]_3$ ，其中 Ln 以及 Ln^* 是一種過渡金屬、鑷系元素或鈷系元素且較佳是鑷系元素，例如 Gd、Sm、Eu、Tb、Dy 等等。

特佳的混合錯合物是釷的錯合物，例如 $\text{Gd}[\text{Eu}(\text{EDTA})]_3$ 。

。

令人驚訝地發現到有機金屬錯合物的鑷系元素鹽類顯示一種不同於混合的有機金屬錯合物的電致發光光譜。

混合的鑷系元素鹽類可藉由鑷系元素氯化物與鑷系元素多胺錯合物反應製得。

五、發明說明(4)

本發明之材料可被摻入發射紫外光的電致發光裝置中，且本發明包含該等電致發光裝置。

本發明的紫外光發光裝置包含一種透明基材，其是一導電玻璃或塑膠材料以作為陽極之用，較佳的基材是導電玻璃，例如塗佈氧化銦錫的玻璃，但是任何可導電或具有導電層的玻璃都可被使用作為基材。也可使用導電聚合物或塗佈導電聚合物之玻璃或塑膠材料作為基材。該電致發光材料可藉由從材料在有機溶劑中的溶液蒸鍍而直接沈積在該基材上。所使用之溶劑視沈積材料而定，例如醇類如乙醇，酮類如丙酮及乙醯丙酮甲酯，以及氯化烴類例如二氯甲烷，都適合於許多情況中。

或者，這些材料可藉由旋轉塗佈或藉由真空沈積由固態來沈積，例如藉由濺鍍或可以使用任何其他傳統的方法。

在一具體實例中，有一層電洞傳輸層沈積在透明基材上，並有電致發光材料沈積在該電洞傳輸層上。電洞傳輸層是用來傳輸電洞並阻擋電子，因此防止電子在沒有與電洞再結合之情況下移動至電極之中。因此這種載體的再結合主要發生在發射層中。

電洞傳輸層被使用在聚合物電致發光裝置中，且任何以薄膜形式存在的已知電洞傳輸材料都可以被使用。

電洞傳輸層可由一種芳香族胺錯合物薄膜來製造，例如聚(乙炔吡啶)，N,N'-二苯基-N,N'-雙(3-甲基苯基)-1,1'-聯苯基-4,4'-二胺(TPD)，聚苯胺等等。

五、發明說明 (b)

將氯化釷(10 毫莫耳)溶解在水 (5 毫升)中。將乙二胺四醋酸四鈉鹽水合物 (10 毫莫耳)溶解在水中(10 毫升)，及逐部份加到該氯化釷溶液中。該溶液變得溫熱，且在大約 15 分鐘之後，形成一種白色沉澱物。該混合物被進一步放置 2 小時。過濾該沉澱物以產生一種白色固體，該固體以水(2x5 毫升)洗滌及在空氣中乾燥，以產生釷乙二胺四醋酸鈉鹽， $\text{Na}[\text{Gd}(\text{EDTA})]$ 。

實施例 2

釷銻乙二胺四醋酸鹽， $\text{Gd}[\text{Eu}(\text{EDTA})]_3$

將銻乙二胺四醋酸鈉鹽 $\text{Na}[\text{Gd}(\text{EDTA})]$ (4.5 毫莫耳)溶解在甲醇(30 毫升)中。將氯化釷(1.5 毫莫耳)溶解在水(5 毫升)中，且逐部份加到銻乙二胺四醋酸鈉鹽溶液中。立即形成一種白色沉澱物。將混合物進一步放置 1 小時。過濾該沉澱物以產生一種白色固體，該固體以甲醇(2x10 毫升)洗滌及在空氣中乾燥，以產生釷銻乙二胺四醋酸鹽， $\text{Gd}[\text{Eu}(\text{EDTA})]_3$ 。

光致發光是藉由使用 Liconix 4207 NB, 氬/鎘雷射的 325 奈米光線來激發。射在樣品上的雷射光功率(0.3mWcm^{-2})是藉由 Liconix 55PM 雷射光功率測量儀來量測。該輻射校正係使用 Bentham 輻射標準(Bentham SRS8, 燈電流 4000 安培，由英國國家物理實驗室校正)來進行。PL 研究是在樣品或薄膜上進行。測試該樣等實施例之錯合物，結果係顯示於如圖 1 及圖 2 中所附之光譜圖。

一種由實施例 1 及實施例 2 之化合物的薄膜所構成的

六、申請專利範圍

洞傳輸材料是聚(乙烷基吡啶)、N,N'-二苯基-N,N'-雙(3-甲基苯基)-1,1'-聯苯基-4,4'-二胺(TPD)或聚苯胺。

8.如申請專利範圍第 5 項的電致發光裝置，其中該電洞傳輸材料係與電致發光材料混合且隨其共沈積。

9.如申請專利範圍第 5 項的電致發光裝置，其中該電子注入材料係選自於金屬錯合物噁二唑和噁二唑衍生物所組成的群組。

10.如申請專利範圍第 9 項的電致發光裝置，其中該電子注入材料係選自於醌醇鋁和 2-(4-聯苯基)-5-(4-三級-丁基苯基)-1,3,4-噁二唑所組成的群組。

11.如申請專利範圍第 5 項的電致發光裝置，其中該金屬電極係選自於鋁合金、鎂合金、鋰合金、鈣合金或鎂銀合金所組成的群組。

12.如申請專利範圍第 5 項的電致發光裝置，其中至少有一層摻入在紫外光中發螢光的染料以得到在色彩光譜中的發光。

13.如申請專利範圍第 1 項的電致發光裝置，其中鈳係呈 III 價態。

14.如申請專利範圍第 5 項的電致發光裝置，其中鈳係呈 III 價態。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

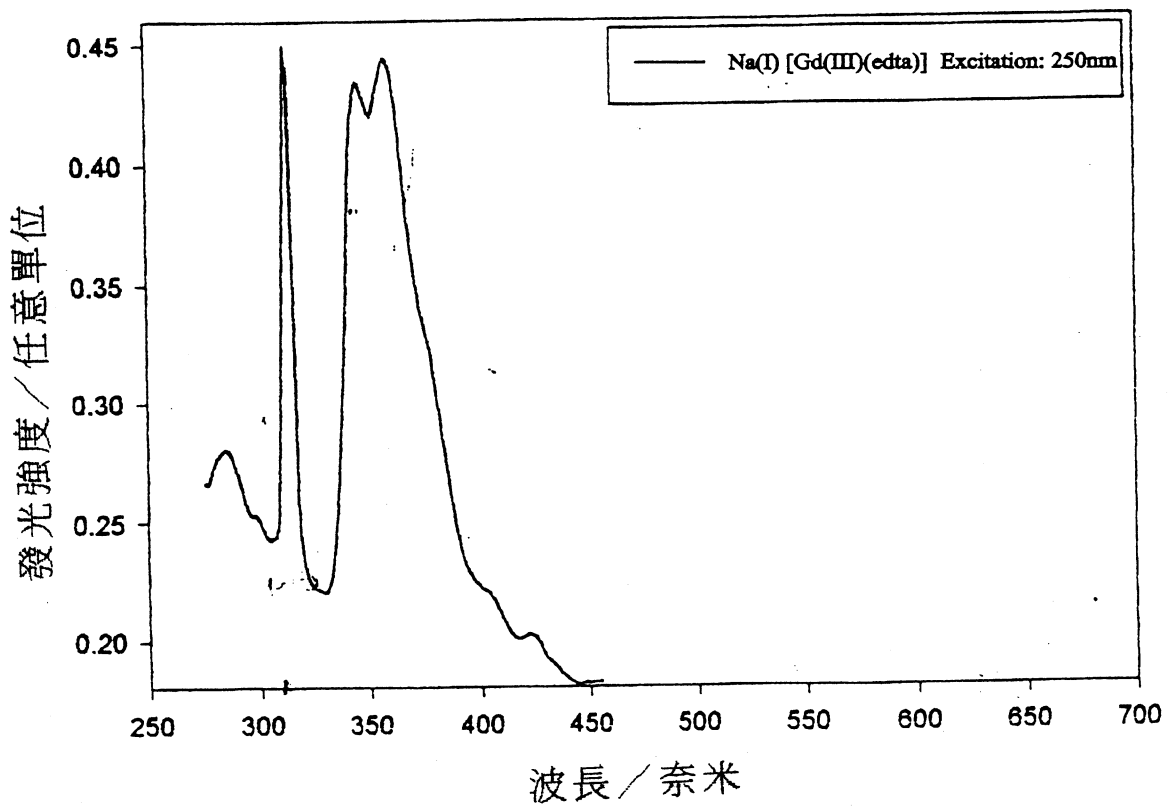


圖 1

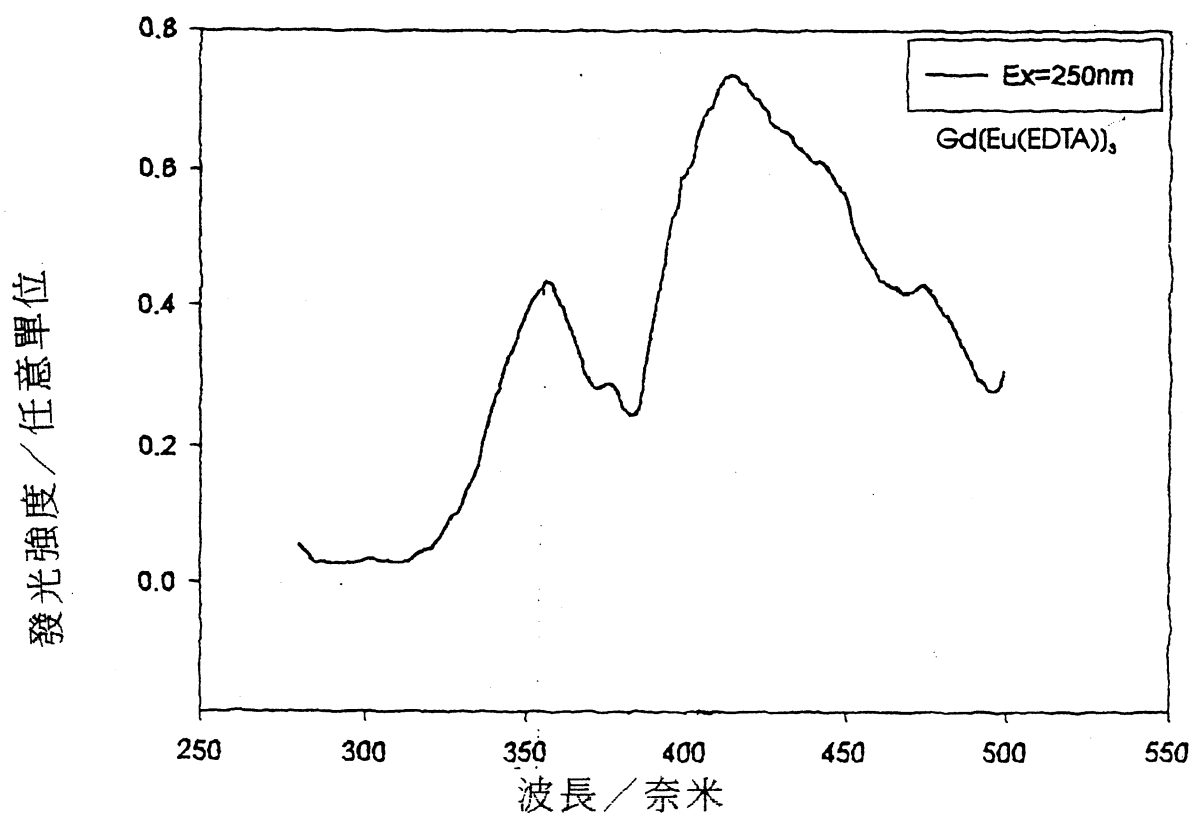


圖 2

申請日期	89. 7. 13
案 號	89113P34
類 別	COPK 11/06

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

新 型

一、發明 名稱	中 文	包含釷錯合物之電致發光裝置
	英 文	An electroluminescent device comprising a gadolinium complex
二、發明 創作人	姓 名	布派西 卡西格曼納森
	國 籍	英 國
	住、居所	英國 HA2 7AP 米德塞郡,北哈羅市,仙赫路 14 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	南岸環球企業有限公司
	國 籍	英 國
	住、居所 (事務所)	英國 SE1 0AA,倫敦市,布勞路 103 號
	代 表 人 姓 名	雀佛·瓦金斯

裝

訂

線

五、發明說明 ()

本發明是關於可在光譜之紫外光區域中發光之電致發光材料，以及使用該種材料所製成的裝置。

當電流通過時會發光的材料是大家所熟知的並且已經被廣泛的使用在顯示器應用中，且有機聚合物也已經被提出可使用在電致發光裝置中，但是使用這些聚合物不可能獲得純正的色彩，這些材料製造相當昂貴且其具有相當低的效率。

另外一種已經被提出的化合物是**靛醇鋁** (aluminum quinolate)，但是這種材料需要使用摻雜物才能夠獲得某範圍的色彩，且具有相當低的效率。

在 1990 年化學期刊 (Chemistry Letters) 第 657-660 頁的一篇文章中，Kido 等人揭示一種**銻乙醯化丙酮鹽** (terbium acetyl acetonate) 錯合物是綠光的電致發光材料，以及在 1994 年 10 月的應用物理期刊 (Applied Physics Letters) 65 (17) 24 的一篇文章中，Kido 等人揭示一種**銻三伸苯基二胺** (europium triphenylene diamine) 錯合物是紅光的電致發光材料，但是這些材料在一般大氣條件下是不穩定的，並且難以製造成薄膜。

在這些文章中所揭示的錯合物具有相當低的光致發光效率，而且只能產生綠光或紅光而無法產生其他色彩的光。

專利申請案 WO 98/58037 以及 WO 98/55561 揭示在可見光譜中發光的電致發光材料及揭示摻入這些材料之電致發光裝置。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (5)

視需要選擇之染料如螢光雷射染料、發光雷射染料也可以被包含在其中，使得這些染料在紫外光中發射螢光以發射特別色彩光譜的光。

較佳該電致發光材料係與一種聚合物材料如一種聚烯烴混合，例如聚乙烯、聚丙烯等等，且最佳的是聚苯乙烯。活性材料在混合物中較佳的量是 95 到 5 重量% 的活性材料，且更佳的是 25 到 20 重量%。

該電洞傳輸材料可以選擇性地與電致發光材料混合，其比例為 5% 到 95% 的電致發光材料對 95% 到 5% 的電洞傳輸化合物。在本發明的另一具體實例中，有一層電子注入材料層位於陰極與電致發光材料層之間，該電子注入層材料較佳是金屬錯合物，例如金屬醌醇鹽如醌醇鋁，其在電流通過的時候會傳送電子。或者，該電子注入層材料可與電致發光材料混合且隨其共沈積。

在一較佳的結構中有一透明導電材料所形成之基材，其作為陽極之用，其上連續沈積有電洞傳輸層、電致發光材料層及與該陽極連接之電子注入層。該陽極可為任何低功函數的金屬，例如鋁，鈣，鋰，銀/鎂合金等等。

在該裝置之中可有包含螢光材料之一層或數層，使得所發射之紫外光可造成這些材料發射螢光及發射特殊色彩光譜的光。

本發明係在下列實施例中說明。

實施例 1

釷乙二胺四醋酸鈉鹽， $\text{Na}[\text{Gd}(\text{EDTA})]$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (7)

電致發光裝置，其中具有作為陽極之塗佈銦的玻璃及鋁陰極，該裝置當有低電壓施加在該薄膜時可發射出在紫外光譜中的光。這些光係在如圖 1 及圖 2 中之相同光譜範圍中發射。

圖式簡單說明

圖 1 為本發明錯合物 $\text{Na}[\text{Gd}(\text{EDTA})]$ 之光譜圖。

圖 2 為本發明錯合物 $\text{Gd}[\text{Eu}(\text{EDTA})]_3$ 之光譜圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

四、中文發明摘要（發明之名稱：)

包含釷錯合物之電致發光裝置

一種可形成在光譜紫外區發光之電致發光裝置的電致發光材料，其包含一種過渡金屬、鑷系元素或錒系元素與一種多胺配位基的有機金屬錯合物，特別是釷乙二胺四醋酸鈉鹽（ $\text{Na}[\text{Gd}(\text{EDTA})]$ ）以及釷銻乙二胺四醋酸鹽（ $\text{Gd}[\text{Eu}(\text{EDTA})]_3$ ）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

訂

線

英文發明摘要（發明之名稱： An electroluminescent device comprising a gadolinium complex)

An electroluminescent material which can form electroluminescent devices which emit light in the ultra-violet region of the spectrum which comprises an organic metallic complex of a transition metal, lanthanide or actinide and a polyamine ligand particularly gadolinium ethylenediaminetetraacetate sodium salt, $\text{Na}[\text{Gd}(\text{EDTA})]$ and gadolinium europium ethylenediaminetetraacetate salts, $\text{Gd}[\text{Eu}(\text{EDTA})]_3$.

六、申請專利範圍

1. 一種電致發光裝置，其依序包含(i)陽極、(ii)一層電致發光材料及(iii)陰極，其特徵在於該電致發光材料為一種發射紫外光之釷錯合物，該錯合物係選自於化學式 $A[Gd(\text{多胺})]$ (其中 A 為鹼金屬) 之釷與多胺配位基錯合物之鹼金屬鹽及化學式 $Gd[M(\text{多胺})]_3$ (其中 M 係選自於 Sm、Eu、Tb 及 Dy，而(多胺)為選自於本文所界定之 EDTA、DCTA、DTPA 或 TTHA 之多胺配位基) 之錯合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項的電致發光裝置，其特徵在於該有機金屬錯合物是 $Gd[Eu(EDTA)]_3$ 。

3. 如申請專利範圍第 1 項的電致發光裝置，其特徵在於該有機金屬錯合物是 $Na[Gd(EDTA)]$ 。

4. 如申請專利範圍第 1 項的電致發光裝置，其中透明基材為作為陽極用的導電玻璃或塑膠材料。

5. 如申請專利範圍第 1 項的電致發光裝置，其依序包含：(i)陽極，(ii)一層電洞傳輸材料，(iii)一層電致發光材料，(iv)一層電子注入材料及(v)陰極，其特徵在於該電致發光材料為發射紫外光之釷錯合物，該錯合物係選自於化學式 $A[Gd(\text{多胺})]$ (其中 A 為鹼金屬) 之釷與多胺配位基錯合物之鹼金屬鹽及化學式 $Gd[M(\text{多胺})]_3$ (其中 M 係選自於 Sm、Eu、Tb 及 Dy，而(多胺)為選自於本文所界定之 EDTA、DCTA、DTPA 或 TTHA 之多胺配位基) 之錯合物。

6. 如申請專利範圍第 5 項的電致發光裝置，其特徵在於該電洞傳輸材料是芳香族胺錯合物。

7. 如申請專利範圍第 5 項的電致發光裝置，其中該電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線