

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 51/54 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780022223.6

[43] 公开日 2009 年 6 月 24 日

[11] 公开号 CN 101467280A

[22] 申请日 2007.5.11

[21] 申请号 200780022223.6

[30] 优先权

[32] 2006. 5. 15 [33] US [31] 60/800,727

[32] 2007. 2. 19 [33] US [31] 60/890,592

[86] 国际申请 PCT/US2007/011473 2007.5.11

[87] 国际公布 WO2007/136588 英 2007.11.29

[85] 进入国家阶段日期 2008.12.15

[71] 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 望月周 耶西·丹·弗洛艾利施

李胜 中村年孝

洛宾·伊瑞尼·杨

贾森·E·加布尔

迈克尔·E·劳特斯

[74] 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理有限公司

代理人 王达佐 韩克飞

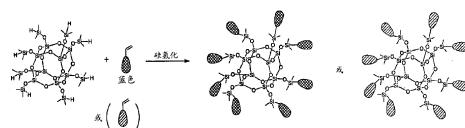
权利要求书 12 页 说明书 33 页 附图 16 页

[54] 发明名称

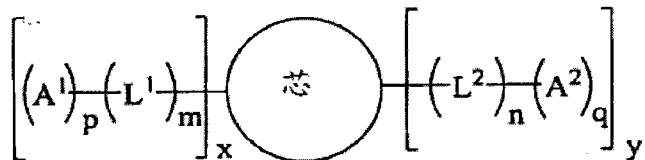
发光器件和组合物

[57] 摘要

发光组合物包含发光性具有室温发光功能的纳米颗粒，例如有机-无机的发光性具有室温发光功能的纳米颗粒。发光器件包括正极、负极和包含这样的发光组合物的层。在一实施方案中，所述发光器件能够发白光。



1. 发光组合物，其包含：



其中：

芯是纳米颗粒芯；

A^1 和 A^2 各自为室温发光物；

L^1 和 L^2 各自为连接基团；

m 是0或1至10的整数；

n 是1至10的整数；

p 是0至 5^m 的整数；

q 是0至 5^n 的整数；

x 是0或1至100的整数；

其中，当 $x \geq 2$ 时，每一 L^1 能够是相同的或不同的且每一 A^1 能够是相同的或不同的；

y 是1至100的整数；

其中，当 $y \geq 2$ 时，每一 L^2 能够是相同的或不同的且每一 A^2 能够是相同的或不同的；并且

条件是 L^1 和 L^2 在拓扑上不同于所述芯、在组成上不同于所述芯，或者两者均可。

2. 如权利要求1所述的发光组合物，其中所述纳米颗粒芯包含选自由以下部分组成的集合：倍半硅氧烷、环状磷腈、三嗪、环糊精、杯芳烃、酞菁和二氧化硅颗粒。

3. 如权利要求2所述的发光组合物，其中所述倍半硅氧烷包含1,3,5,7,9,11,13,15-八(二甲硅氧基)戊环-[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]-辛硅氧烷。

4. 如权利要求1至3中任一权利要求所述的发光组合物，其中所述

A¹室温发光物和A²室温发光物各自独立地选自由发橙光的室温发光物、发蓝光的室温发光物和发黄光的室温发光物组成的集合。

5. 如权利要求4所述的发光组合物，其中所述发蓝光的室温发光物发出400 nm至480 nm波长的光。

6. 如权利要求4或5所述的发光组合物，其中所述发蓝光的室温发光物选自由聚对苯撑室温发光物、芴室温发光物、芪室温发光物、联苯室温发光物和聚芳烃室温发光物组成的集合。

7. 如权利要求4或5所述的发光组合物，其中所述发蓝光的室温发光物是芴室温发光物。

8. 如权利要求4或5所述的发光组合物，其中所述发蓝光的室温发光物是2,7-双-(2,2-二苯基-乙烯基)-芴室温发光物。

9. 如权利要求4所述的发光组合物，其中所述发橙光的室温发光物发出560 nm至750 nm波长的光。

10. 如权利要求4或9所述的发光组合物，其中所述发橙光的室温发光物选自由吡咯甲川室温发光物、若丹明室温发光物、金属卟啉室温发光物、金属酞菁室温发光物、吡喃-4-亚基-丙二腈室温发光物、萘基苯基氨基-苯基富马腈室温发光物和红荧烯室温发光物组成的集合。

11. 如权利要求4或9所述的发光组合物，其中所述发橙光的室温发光物是红荧烯室温发光物。

12. 如权利要求4或权利要求9所述的发光组合物，其中所述发橙光的室温发光物是2-[2-叔丁基-6-(2-{4-[(4-己基-苯基)-苯基-氨基]苯基}-乙基)-吡喃-4-亚基]丙二腈室温发光物。

13. 如权利要求 4 所述的发光组合物，其中所述发黄光的室温发光物发出 480 nm 至 560 nm 波长的光。

14. 如权利要求 4 或权利要求 13 所述的发光组合物，其中所述发黄光的室温发光物选自由吡咯甲川室温发光物、若丹明室温发光物、金属卟啉室温发光物、金属酞菁室温发光物、吡喃-4-亚基-丙二腈室温发光物和红荧烯室温发光物组成的集合。

15. 如权利要求 4 或 13 所述的发光组合物，其中所述发黄光的室温发光物是红荧烯室温发光物。

16. 如权利要求 4 或 13 所述的发光组合物，其中所述发黄光的室温发光物是 2-{2-叔丁基-6-[4-(N-苯基-N-烯丙基)苯基]-乙烯基}吡喃-4-亚基]丙二腈室温发光物。

17. 如权利要求 1 至 16 中任一权利要求所述的发光组合物，其中与所述纳米颗粒芯连接的所述 A¹ 和 A² 室温发光物的总数为 1 至约 100。

18. 如权利要求 17 所述的发光组合物，其中与所述纳米颗粒芯连接的所述 A¹ 和 A² 室温发光物的总数为约 8 至约 80。

19. 如权利要求 18 所述的发光组合物，其中与所述纳米颗粒芯连接的所述 A¹ 和 A² 室温发光物的总数为约 8 至约 60。

20. 如权利要求 19 所述的发光组合物，其中与所述纳米颗粒芯连接的所述 A¹ 和 A² 室温发光物的总数为约 8 至约 40。

21. 如权利要求 20 所述的发光组合物，其中与所述纳米颗粒芯连接的所述 A¹ 和 A² 室温发光物的总数为约 8 至约 25。

22. 如权利要求 21 所述的发光组合物，其中与所述纳米颗粒芯连接的所述 A¹ 和 A² 室温发光物的总数为约 22。

23. 如权利要求 1 至 22 中任一权利要求所述的发光组合物，其中 m 是 0 并且至少一 A¹ 室温发光物发出与至少一 A² 室温发光物不同波长的光。

24. 如权利要求 23 所述的发光组合物，其中 n 为 1。

25. 如权利要求 23 或 24 所述的发光组合物，其中至少一 A¹ 室温发光物发出约 560 nm 至约 750 nm 波长的光并且至少一 A² 室温发光物发出约 400 nm 至约 480 nm 波长的光。

26. 如权利要求 25 所述的发光组合物，其中发出约 560 nm 至约 750 nm 波长光的所述 A¹ 室温发光物的数目与发出约 400 nm 至约 480 nm 波长光的所述 A² 室温发光物的数目的比例为约 1:99 至约 99:1。

27. 如权利要求 26 所述的发光组合物，其中发出 560 nm 至 750 nm 波长光的所述 A¹ 室温发光物的数目与发出 400 nm 至 480 nm 波长光的所述 A² 室温发光物的数目的比例为约 1:21 至约 1:21。

28. 如权利要求 23 或 24 所述的发光组合物，其中至少一 A¹ 室温发光物发出约 480 nm 至约 560 nm 波长的光并且至少一 A² 室温发光物发出约 400 nm 至约 480 nm 波长的光。

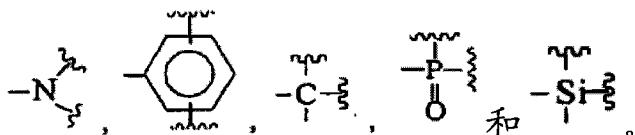
29. 如权利要求 28 所述的发光组合物，其中发出约 480 nm 至约 560 nm 波长光的所述 A¹ 室温发光物的数目与发出约 400 nm 至约 480 nm 波长光的所述 A² 室温发光物的数目的比例为约 1:99 至约 99:1。

30. 如权利要求 29 所述的发光组合物，其中发出约 480 nm 至约 560

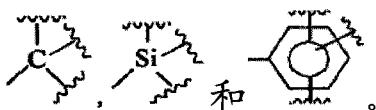
nm 波长光的所述 A¹ 室温发光物的数目与发出约 400 nm 至约 480 nm 波长光的所述 A² 室温发光物的数目的比例为约 1:21 至约 21:1 的范围。

31. 如权利要求 1 至 30 中任一权利要求所述的发光组合物，其中 L¹ 和 L² 各自独立地包含二价的、三价的、四价的或五价的部分。

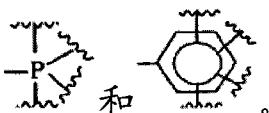
32. 如权利要求 31 所述的发光组合物，其中所述二价部分选自由以下基团组成的集合：



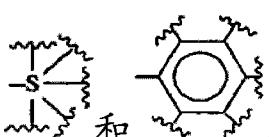
33. 如权利要求 31 所述的发光组合物，其中所述三价部分选自由以下基团组成的集合：



34. 如权利要求 31 所述的发光组合物，其中所述四价部分选自由以下基团组成的集合：



35. 如权利要求 31 所述的发光组合物，其中所述五价部分选自由以下基团组成的集合：



36. 发光器件，其包括：

包含高功函数的金属的正极层；

包含低功函数的金属的负极层；以及

设置在所述正极层与所述负极层之间并与它们电连接的发光层，所

述发光层包含有机-无机的具有室温发光功能的纳米颗粒。

37. 如权利要求 36 所述的发光器件，其中将所述发光层设置为发白光。

38. 如权利要求 36 或 37 所述的发光器件，其中所述有机-无机的具有室温发光功能的纳米颗粒包含：

纳米颗粒芯；以及

至少一个与所述纳米颗粒芯共价连接的室温发光物。

39. 如权利要求 38 所述的发光器件，其中所述纳米颗粒芯包含选自由以下部分组成的集合：倍半硅氧烷、环状磷腈、金属酞菁和二氧化硅颗粒。

40. 如权利要求 39 所述的发光器件，其中所述倍半硅氧烷包含 1,3,5,7,9,11,13,15-八(二甲硅氧基)戊环-[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]-辛硅氧烷。

41. 如权利要求 38 至 40 中任一权利要求所述的发光器件，其中所述室温发光物选自由发红光的室温发光物、发蓝光的室温发光物和发黄光的室温发光物组成的集合。

42. 如权利要求 41 所述的发光器件，其中所述发蓝光的室温发光物发出约 400 nm 至约 480 nm 波长的光。

43. 如权利要求 41 或 42 所述的发光器件，其中所述发蓝光的室温发光物选自由聚对苯撑室温发光物、芴室温发光物、芪室温发光物、联苯室温发光物和聚芳烃室温发光物组成的集合。

44. 如权利要求 43 所述的发光器件，其中所述发蓝光的室温发光物是芴室温发光物。

45. 如权利要求 43 所述的发光器件，其中所述发蓝光的室温发光物是 2,7-双-(2,2-二苯基-乙烯基)-芴室温发光物。

46. 如权利要求 41 至 45 中任一权利要求所述的发光器件，其中所述发红光的室温发光物发出约 560 nm 至约 750 nm 波长的光。

47. 如权利要求 41 至 46 中任一权利要求所述的发光器件，其中所述发红光的室温发光物选自由吡咯甲川室温发光物、若丹明室温发光物、金属卟啉室温发光物、金属酞菁室温发光物、吡喃-4-亚基-丙二腈室温发光物、萘基苯基氨基-苯基富马腈室温发光物和红荧烯室温发光物组成的集合。

48. 如权利要求 47 所述的发光器件，其中所述发红光的室温发光物是芴室温发光物。

49. 如权利要求 47 所述的发光器件，其中所述发红光的室温发光物是 2-[2-叔丁基-6-(2-{4-[(4-己基-苯基)-苯基-氨基]苯基}-乙烯基)-吡喃-4-亚基]丙二腈室温发光物。

50. 如权利要求 41 至 49 中任一权利要求所述的发光器件，其中所述发黄光的室温发光物发出约 480 nm 至约 560 nm 波长的光。

51. 如权利要求 41 至 50 中任一权利要求所述的发光器件，其中所述发黄光的室温发光物选自由吡咯甲川室温发光物、若丹明室温发光物、金属卟啉室温发光物、金属酞菁室温发光物、吡喃-4-亚基-丙二腈室温发光物和红荧烯室温发光物组成的集合。

52. 如权利要求 51 所述的发光器件，其中所述发黄光的室温发光物是红荧烯室温发光物。

53. 如权利要求 51 所述的发光器件，其中所述发黄光的室温发光物是 2-{2-叔丁基-6-[4-(N-苯基-N-烯丙基)苯基]-乙烯基}-吡喃-4-亚基]丙二腈室温发光物。

54. 如权利要求 38 至 53 中任一权利要求所述的发光器件，其中与所述纳米颗粒芯连接的室温发光物的数目为 1 至约 100。

55. 如权利要求 54 所述的发光器件，其中与所述纳米颗粒芯连接的室温发光物的数目为 8、15、16、22、23 或 24。

56. 如权利要求 38 至 55 中任一权利要求所述的发光器件，其中所述有机-无机的具有室温发光功能的纳米颗粒包含：

 纳米颗粒芯；以及

 与所述纳米颗粒芯共价连接的两种或多种室温发光物，其中至少一室温发光物发出与至少一其它室温发光物不同波长的光。

57. 如权利要求 56 所述的发光器件，其中至少一室温发光物发出约 560 nm 至约 750 nm 波长的光并且至少一其它室温发光物发出约 400 nm 至约 480 nm 波长的光。

58. 如权利要求 57 所述的发光器件，其中发出约 560 nm 至约 750 nm 波长光的所述室温发光物的数目与发出约 400 nm 至约 480 nm 波长光的所述室温发光物的数目的比例为约 1:99 至约 99:1。

59. 如权利要求 57 所述的发光器件，其中发出约 560 nm 至约 750 nm 波长光的所述室温发光物的数目与发出约 400 nm 至约 480 nm 波长光的所述室温发光物的数目的比例为约 1:21 至约 1:21。

60. 如权利要求 56 至 59 中任一权利要求所述的发光器件，其中至少一室温发光物发出约 480 nm 至 560 nm 波长的光并且至少一其它室温发

光物发出约 400 nm 至 480 nm 波长的光。

61. 如权利要求 60 所述的发光器件, 其中发出约 480 nm 至约 560 nm 波长光的所述室温发光物的数目与发出约 400 nm 至约 480 nm 波长光的所述室温发光物的数目的比例为约 1:99 至约 99:1。

62. 如权利要求 60 所述的发光器件, 其中发出约 480 nm 至约 560 nm 波长光的所述室温发光物的数目与发出约 400 nm 至约 480 nm 波长光的所述室温发光物的数目的比例为约 1:21 至约 1:21。

63. 如权利要求 36 至 62 中任一权利要求所述的发光器件, 其中所述发光层进一步包含至少一种选自空穴传输材料和电子传输材料的材料。

64. 如权利要求 63 所述的发光器件, 其中所述空穴传输材料选自由芳香胺、芳香膦、噻吩、其聚合物以及其混合物组成的集合。

65. 如权利要求 63 或 64 所述的发光器件, 其中所述电子传输材料选自由芳香噁二唑、喹啉、三唑、吡啶、二氟基咪唑、氰基芳香化合物、其聚合物及其混合物组成的集合。

66. 如权利要求 63 至 65 中任一权利要求所述的发光器件, 其中基于所述发光层的总重, 所述发光层中的所述空穴传输材料的量为约 1% 至约 99% 重量比。

67. 如权利要求 63 至 65 中任一权利要求所述的发光器件, 其中基于所述发光层的总重, 所述发光层中的所述空穴传输材料的量为约 30% 至约 70% 重量比。

68. 如权利要求 63 至 67 中任一权利要求所述的发光器件, 其中基于所述发光层的总重, 所述发光层中的所述电子传输材料的量为约 1% 至约

99%重量比。

69. 如权利要求 63 至 67 中任一权利要求所述的发光器件，其中基于所述发光层的总重，所述发光层中的所述电子传输材料的量为约 30%至约 70%重量比。

70. 如权利要求 36 至 69 中任一权利要求所述的发光器件，其中基于所述发光层的总重，所述发光层中的所述有机-无机的具有室温发光功能的纳米颗粒的量为约 1%至约 100%重量比。

71. 如权利要求 36 至 69 中任一权利要求所述的发光器件，其中基于所述发光层的总重，所述发光层中的所述有机-无机的具有室温发光功能的纳米颗粒的量为约 1%至约 10%重量比。

72. 如权利要求 36 至 71 中任一权利要求所述的发光器件，其中所述高功函数的金属选自由 Au、Pt、铟-锡-氧化物(ITO)及其合金组成的集合。

73. 如权利要求 36 至 72 中任一权利要求所述的发光器件，其中所述低功函数的金属选自由 Al、Ag、Mg、Ca、Cu、Mg/Ag、LiF/Al、CsF、CsF/Al 及其合金组成的集合。

74. 如权利要求 36 至 73 中任一权利要求所述的发光器件，其中所述正极层的厚度为约 1 nm 至约 1000 nm。

75. 如权利要求 36 至 74 中任一权利要求所述的发光器件，其中所述负极层的厚度为约 1 nm 至约 1000 nm。

76. 如权利要求 36 至 75 中任一权利要求所述的发光器件，其中所述发光层的厚度为约 50 nm 至约 250 nm。

77. 如权利要求 36 至 76 中任一权利要求所述的发光器件，其还包含电子传输/注入层。

78. 如权利要求 77 所述的发光器件，其中所述电子传输/注入层包含喹啉铝(Alq₃)、2-(4-二苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)、菲咯啉、喹喔啉、1,3,5-三[N-苯基苯并咪唑-z-基]苯(TPBI)或其衍生物。

79. 如权利要求 36 至 78 中任一权利要求所述的发光器件，其还包含空穴阻挡层。

80. 如权利要求 79 所述的发光器件，其中所述空穴阻挡层包含浴铜灵(BCP)、3,4,5-三苯基-1,2,4-三唑、3,5-双(4-叔丁基-苯基)-4-苯基-[1,2,4]三唑、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉或1,1-双(4-双(4-甲基苯基)氨基苯基)环己烷。

81. 如权利要求 36 至 80 中任一权利要求所述的发光器件，其还包含空穴注入层。

82. 如权利要求 81 所述的发光器件，其中所述空穴注入层包含聚噻吩衍生物、联苯胺衍生物、聚(N,N'-双(4-丁基苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺)、三苯胺、苯二胺衍生物、4,4',4''-三(N-(萘-2-基)-N-苯基氨基)三苯胺、噁二唑衍生物、聚乙炔衍生物或酞菁金属配合物衍生物。

83. 如权利要求 36 至 82 中任一权利要求所述的发光器件，其中所述发光层包含：

多个第一有机-无机的具有室温发光功能的纳米颗粒，其中所述多个第一纳米颗粒的至少一部分包含约 8 个至约 24 个发蓝光的室温发光物；以及

多个第二有机-无机的具有室温发光功能的纳米颗粒，其中所述多个第二纳米颗粒的至少一部分包含约 8 个至约 24 个发红光的室温发光物。

84. 如权利要求 83 所述的发光器件，其中第一纳米颗粒的数目与第二纳米颗粒的数目的比例为约 1 至约 2000。

85. 如权利要求 83 所述的发光器件，其中第一纳米颗粒的数目与第二纳米颗粒的数目的比例能够为约 1 至约 1000。

发光器件和组合物

本申请要求 2006 年 5 月 15 日提交的美国临时申请第 60/800,727 号和 2007 年 2 月 19 日提交的美国临时申请第 60/890,592 号，其均在此全部引入作为参考。

背景技术

发明领域

本发明涉及发光组合物以及包含该发光组合物的发光器件。具体地，本发明涉及发光组合物以及包含具有室温发光功能的纳米颗粒的发光器件。

发明背景

能够发白光的有机电致发光器件是人们所期望的，这是由于其在作为显示器，顶部照明和其它轻量级的、低档的、小功率的照明应用的背板照明上具有潜在效用。至少自从 1994 年就已提出了高色纯度并且亮度超过 2000 cd/m^2 的发白光的有机发光二极管(OLED)器件(1, 2)。然而，因为通常很难制备出能够发白光的单层器件，因此，制备发白光的 OLED 存在相当的困难。已使用了几种低效的方法通过电致发光产生白光，其包括：制备具有多重发射层的器件，例如红色、绿色和蓝色发光层(2)；使用由不同颜色的多种小分子发射体涂覆的单色发光层(1, 3, 4)；将不同颜色的发射聚合物混合(5, 6)；由半导体聚合物中的“激基缔合物”(7)发射或“电子异构体”(8)发射；源自界面的激基缔合物发射(9)；以及源自金属螯合物的宽带发射(10)。

所有这些方法均存在显著的缺陷。制备具有多重发射层的器件通常比制备具有较少层的器件更困难且更耗时。由于界面缺陷更容易出现器件故障，匹配多层的导带能量只不过是增加其复杂性。小分子在聚合物中往往具有有限的溶解度。小分子发射体与发射体的聚合物分

散相的混合物易于积聚或相分离，这通常导致降低的器件性能和较差的颜色稳定性。激基缔合物和电子异构体通常表现出依赖场的发射光谱且其形成改变了该器件的输运性质。经典的基于聚合物的体系通常难于纯化并且表现出较差的批次间再现性。在非广义条件下还极难控制经典的基于聚合物的体系的结构。最后，来自单个小分子的宽光谱发射通常由大量绿色波长的组分组成，并且对于红色和蓝色组分具有相当低的效率。人类的眼睛对绿光最敏感；因此，在实际的器件中，使红色和蓝色波长的组分比绿色更明亮是所期望的。分子轨道和量子力学理论禁止由单个小分子材料的这种发射。

上文参考了下列文章并将其全部在此引入作为参考。

1. Kido, J., Hongawa, K., Okuyama, K. & Nagai, K. White light-emitting organic electroluminescent devices using the poly(N-vinylcarbazole) emitter layer doped with three fluorescent chromophores (使用由三种荧光生色团涂覆的聚(N-乙烯咔唑)发射体层的发白光的有机电致发光器件). *Applied Physics Letters* **64**, 815 (1994).
2. Kido, J., Kimura, M. & Nagai, K. Multilayer White light-Emitting organic electroluminescent device (发白光的有机电致发光器件). *Science* **267**, 1332-1334 (1995).
3. Kido, J., Ikeda, W., Kimura, M. & Nagai, K. *Jpn. J. Appl. Phys. (part 2)* **35**, L394 (1996).
4. Tasch, S. et al. *Applied Physics Letters* **71**, 2883 (1997).
5. Yang, Y. & Pei, Q. *Journal of Applied Physics* **81**, 3294 (1997).
6. Granstrom, M. & Inganäs, O. *Applied Physics Letters* **68**, 147 (1996).
7. Gao, Z. Q., Lee, C. S., Bello, I. & Lee, S. T. White light electroluminescence from a hole-transporting layer of mixed organic materials (源自混合的有机材料的空穴传输层的白光电致发光). *Synthetic Metals* **111-112**, 39-42 (2000).
8. Lee, Y.-Z. et al. White light electroluminescence from soluble oxadiazole-containing phenylene vinylene ether-linkage copolymer (源

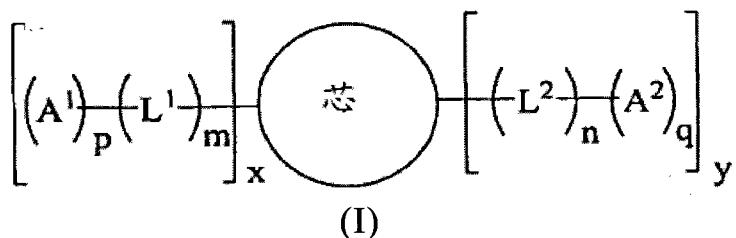
自可溶的含噁二唑的亚苯基亚乙烯基醚键合的共聚物的白光电致发光). *Applied Physics Letters* 79, 308-310 (2001).

9. Chao, C.-I. & Chen, S.-A. White light emission from exciplex in a bilayer device with two blue light-emitting polymers (源自带有两种发蓝光的聚合物的双层器件中的激基复合物的白光发射). *Applied Physics Letters* 73, 426-428 (1998).
10. Hamada, Y. et al. White light-emitting material for organic electroluminescent devices (用于有机电致发光器件的发白光的材料). *Jpn. J. Appl. Phys. (part 2)* 35, L1339-L1341 (1996).

发明概述

本发明者已发现使用纳米颗粒来制造发光组合物和器件的方法。本文所述的某些实施方案涉及具有室温发光功能的纳米颗粒，其能够包含纳米颗粒芯和至少一种与所述纳米颗粒芯共价相连的室温发光物。例如，在某一实施方案中，所述具有室温发光功能的纳米颗粒是有机-无机的具有室温发光功能的纳米颗粒。在优选的实施方案中，本文所述的具有室温发光功能的纳米颗粒是发光的，例如发白色光的。多种实施方案提供了包含本文所述的具有室温发光功能的纳米颗粒的组合物。

本文所述的实施方案涉及由通式(I)表示的具有室温发光功能的纳米颗粒：



其中，芯能够是纳米颗粒芯； A^1 和 A^2 能够各自是室温发光物； L^1 和 L^2 能够各自是连接基团； m 能够是 0 或 1 至 10 的整数； n 能够是 1 至 10 的整数； p 能够是 0 至 5^m 的整数； q 能够是 0 至 5^n 的整数； x 能够是 0 或 1 至 100 的整数；其中，当 $x \geq 2$ 时，每一 L^1 能够是相同的或不同的且每一 A^1 能够是相同的或不同的； y 能够是 1 至 100 的整数；其中，当 $y \geq 2$ 时，每一 L^2 能够是相同的或不同的且每一 A^2 能够

是相同的或不同的；并且条件是 L¹ 和 L² 能够是在拓扑上不同于所述芯的、在组成上不同于所述芯的或是两者均可。

一实施方案涉及本文所述的具有室温发光功能的纳米颗粒，其中通式(I)中的 m 能够是 0 并且至少一 A¹ 室温发光物能够发出不同于至少一 A² 室温发光物的波长的光。一实施方案涉及本文所述的发光组合物，其中通式(I)中的 m 能够是 1 并且至少一 A¹ 室温发光物能够发出不同于至少一 A² 室温发光物的波长的光。在一实施方案中，通式(I)中的 n 能够是 1。

本文所述的发光性具有室温发光功能的纳米颗粒和组合物能够包含本领域技术人员公知的合适的纳米颗粒芯。在某些实施方案中，所述纳米颗粒芯能够包含选自由以下部分组成的集合：倍半硅氧烷、环状磷腈、三嗪、环糊精、杯芳烃和/或酞菁以及二氧化硅颗粒。在一实施方案中，倍半硅氧烷能够包含 1,3,5,7,9,11,13,15-八(二甲硅氧基)戊环-[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]-辛硅氧烷。

能够使用多种室温发光物且其能够直接或经一个或多个连接基团与所述纳米颗粒芯连接。例如，在一实施方案中，通式(I)中的 A¹ 室温发光物和 A² 室温发光物能够各自独立地选自由发橙光的室温发光物、发蓝光的室温发光物和发黄光的室温发光物组成的集合。

在某些实施方案中，所述室温发光物能够选自由发橙光的室温发光物、发蓝光的室温发光物和发黄光的室温发光物组成的集合。在一实施方案中，发蓝光的室温发光物能够发出约 400 nm 至约 480 nm 波长的光。例如，发蓝光的室温发光物能够是聚对苯撑室温发光物、芴室温发光物、茋室温发光物、联苯室温发光物或聚芳烃室温发光物。在一实施方案中，发蓝光的室温发光物能够是芴室温发光物，如 2,7-双-(2,2-二苯基-乙烯基)-芴室温发光物。在另一实施方案中，发橙光的室温发光物能够发出约 560 nm 至约 750 nm 波长的光。合适的发橙光的室温发光物包括但不限于吡咯甲川室温发光物、若丹明室温发光物、金属卟啉室温发光物、金属酞菁室温发光物、吡喃-4-亚基-丙二腈室温发光物和红荧烯室温发光物。在一实施方案中，发橙光的室温发光物能够是红荧烯室温发光物，如 2-[2-叔丁基-6-(2-{4-[(4-己基-苯基)-苯基-氨基]苯基}-乙烯基)-吡喃-4-亚基]丙二腈室温发光物。在某些实施方案中，发黄光的室温发光物能够发出约

480 nm 至约 560 nm 波长的光。示例性的发黄光的室温发光物包括吡咯甲川室温发光物、若丹明室温发光物、金属卟啉室温发光物、金属酞菁室温发光物、吡喃-4-亚基-丙二腈室温发光物和红荧烯室温发光物。在一实施方案中，发黄光的室温发光物能够是红荧烯室温发光物，如 2-{2-叔丁基-6-[4-(N-苯基-N-烯丙基)苯基]-乙烯基}吡喃-4-亚基]丙二腈。

与纳米颗粒芯直接或经连接基团连接的室温发光物的数目能够改变。在某些实施方案中，与纳米颗粒芯连接的室温发光物的数目能够在从 1 至约 100 的范围。在一实施方案中，与纳米颗粒芯连接的室温发光物的数目是 8。在另一实施方案中，与纳米颗粒芯连接的室温发光物的数目能够在约 8 至约 80 的范围。在另一实施方案中，与纳米颗粒芯连接的室温发光物的数目能够在约 8 至约 60 的范围。在另一实施方案中，与纳米颗粒芯连接的室温发光物的数目能够在约 8 至约 40 的范围。在某些实施方案中，与纳米颗粒芯连接的室温发光物的数目能够在约 8 至约 20 的范围。在某些实施方案中，与纳米颗粒芯连接的室温发光物的数目能够是 15。在某些实施方案中，与纳米颗粒芯连接的室温发光物的数目能够是 16。在某些实施方案中，与纳米颗粒芯连接的室温发光物的数目能够是 22。在某些实施方案中，与纳米颗粒芯连接的室温发光物的数目能够是 23。在某些实施方案中，与纳米颗粒芯连接的室温发光物的数目能够是 24。

本文所述的另一实施方案涉及发光器件，其能够包括：包含高功函数的金属的正极层；包含低功函数的金属的负极层；以及位于正极层与负极层之间并与它们电连接的发光层，其中所述发光层能够包含本文所述的具有室温发光功能的纳米颗粒。在一实施方案中，具有室温发光功能的纳米颗粒由通式(I)表示。在一实施方案中，具有室温发光功能的纳米颗粒是有机-无机的具有室温发光功能的纳米颗粒。在一实施方案中，有机-无机的具有室温发光功能的纳米颗粒包含纳米颗粒芯，所述纳米颗粒芯包含诸如磷(P)、硅(Si)和/或金属的无机元素。例如，在一实施方案中，纳米颗粒芯包含选自由以下部分组成的集合：倍半硅氧烷、环状磷腈、金属酞菁和二氧化硅颗粒。本文所述的发光组合物能够包含两种或多种具有室温发光功能的纳米颗粒和/或除了具有室温发光功能的纳米颗

粒以外的其它材料。

正极层可包含诸如金属、混合金属、合金、金属氧化物或混合金属的氧化物的常规材料或者导电聚合物。合适的金属包括第1族金属、第4、5、6族金属以及第8-10族的过渡金属。如果正极层需要透光，则可使用第12、13和14族的金属的混合金属氧化物或其合金，例如Au、Pt以及铟-锡-氧化物(ITO)。正极层可包含诸如聚苯胺的有机材料，如“Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer (由可溶性导电聚合物制成的柔性发光二极管)”, Nature, vol. 357, pp. 477-479 (1992年6月11日)中所述。合适的高功函数的金属的实例包括但不限于Au、Pt、铟-锡-氧化物(ITO)或其混合物。

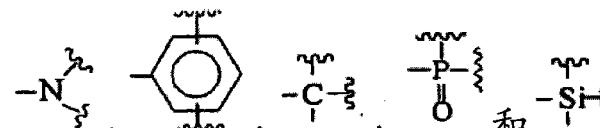
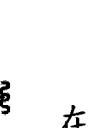
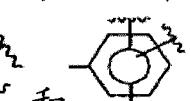
负极层可包含功函数比正极层低的材料。用于负极层的材料可选自第1族的碱金属，第2族金属，包含稀土元素、镧系元素和锕系元素的第12族金属，诸如铝、铟、钙、钡、钐和镁的材料，以及上述材料的组合。还可将含Li的有机金属化合物、LiF和Li₂O沉积在有机层和负极层之间以降低工作电压。合适的低功函数的金属包括但不限于Al、Ag、Mg、Ca、Cu、Mg/Ag、LiF/Al、CsF、CsF/Al或其合金。在一实施方案中，正极层能够具有约1nm至约1000nm的厚度。在一实施方案中，负极层能够具有约1nm至约1000nm的厚度。

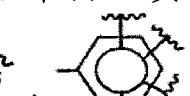
本文所述的实施方案涉及发光器件，其中所述有机-无机的具有室温发光功能的纳米颗粒能够包含纳米颗粒芯和两种或多种与纳米颗粒芯共价连接的室温发光物，其中至少一室温发光物发出与至少一其它室温发光物具有不同波长的光。在一实施方案中，至少一室温发光物能够发出560nm至750nm波长的光并且至少一其它室温发光物能够发出400nm至480nm波长的光。在另一实施方案中，发出560nm至750nm波长的光的室温发光物的数目与发出400nm至480nm波长的光的其它室温发光物的数目的比例能够在约1:99至约99:1的范围。在某些实施方案中，发出560nm至750nm波长的光的室温发光物的数目与发出400nm至480nm波长的光的室温发光物的数目的比例在约1:21至约1:21的范围。在一实施方案中，至少一室温发光物发出480nm至560nm波长的光并且至少一其它室温发光物发出400nm至480nm波长的光。在某些实施

方案中，发出 480 nm 至 560 nm 波长的光的室温发光物的数目与发出 400 nm 至 480 nm 波长的光的其它室温发光物的数目的比例在约 1:99 至约 99:1 的范围。在某些实施方案中，发出 480 nm 至 560 nm 波长的光的 A¹ 室温发光物的数目与发出 400 nm 至 480 nm 波长的光的 A² 室温发光物的数目的比例在约 1:21 至约 21:1 的范围。

本文所述的实施方案涉及发光器件，其中所述发光组合物层能够包含多个第一有机-无机的具有室温发光功能的纳米颗粒，其中多个第一纳米颗粒的至少一部分包含约 8 个至约 24 个发蓝光的室温发光物；以及多个第二有机-无机的具有室温发光功能的纳米颗粒，其中多个第二纳米颗粒的至少一部分包含约 8 个至约 24 个发红光的室温发光物。在一实施方案中，第一纳米颗粒的数目与第二纳米颗粒的数目的比例能够在约 1 至约 2000 的范围。在另一实施方案中，第一纳米颗粒的数目与第二纳米颗粒的数目的比例能够在约 1 至约 1000 的范围。

连接基团能够包含多个部分。例如，在某些实施方案中，通式(I)中的 L¹ 和 L² 能够各自独立地包含二价的、三价的、四价的或五价的部分。在一实施方案中，二价部分选自由以下基团组成的集合：

 和 。在一实施方案中，三价部分能够选自由以下基团组成的集合：  和 。在另一实施方案中，四价部分能够选自由以下基团组成的集合：

 和 。在一实施方案中，五价部分能够选自由以下基团组成的集合： 和 .

在某一实施方案中，L¹ 和 L² 能够各自包含 。

发光组合物中具有室温发光功能的纳米颗粒的量能够改变。在某些实施方案中，基于发光层的总重量，发光组合物层中具有室温发光功能的纳米颗粒的量能够在约 1% 至约 100% 重量比的范围。在一实施方案中，基于发光层的总重量，发光组合物层中具有室温发光功能的纳米颗粒的

量能够在约 1% 至约 10% 重量比的范围。在某些实施方案中，发光层能够具有约 50 nm 至约 250 nm 的厚度。

发光组合物或发光层能够是含有多种成分的复合材料。例如，在某些实施方案中，所述发光器件包含空穴传输材料和/或电子传输材料。能够将多种空穴传输材料用于所述发光组合物并从而将其用于所述器件。例如，空穴传输材料能够是但不限于芳香胺、芳香膦、噻吩、其聚合物或其混合物。发光组合物能够包含空穴传输材料和/或电子传输材料。在某些实施方案中，基于发光组合物的总重，发光组合物中空穴传输材料的量能够在约 1% 至约 99% 重量比的范围。优选地，基于发光组合物的总重，发光组合物中空穴传输材料的量能够在约 30% 至约 70% 重量比的范围。

还能够将多种电子传输材料用于所述发光组合物。合适的电子传输材料的实例包括但不限于芳香噁二唑、喹啉、三唑、吡啶、二氟基咪唑、氟基芳香化合物、其聚合物或其混合物。在某些实施方案中，基于发光组合物的总重，发光组合物中电子传输材料的量能够在约 1% 至约 99% 重量比的范围。优选地，基于发光组合物的总重，发光组合物中电子传输材料的量能够在约 30% 至约 70% 重量比的范围。

如果需要，所述发光器件中可包含其它的层。在一实施方案中，发光器件能够包含电子传输/注入层，例如将其置于负极层与发光层之间。该电子传输/注入材料层的最低空余分子轨道(LUMO)能级优选足以防止其从发光层接受电子的高能级。电子传输/注入材料的 LUMO 与负极层的功函数之间的能量差优选足够小，以便允许来自负极的有效电子注入。用于包含在电子传输/注入层的合适的材料的实例包括但不限于喹啉铝(Alq_3)、2-(4-二苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)、菲咯啉、喹喔啉、1,3,5-三[N-苯基苯并咪唑-z-基]苯(TPBI)或其衍生物。在另一实施方案中，所述器件能够包含空穴阻挡层，例如将其置于电子传输/注入层与发光层之间。能够包含于空穴阻挡层的合适的材料包括但不限于浴铜灵(BCP)、3,4,5-三苯基-1,2,4-三唑、3,5-双(4-叔丁基-苯基)-4-苯基-[1,2,4]三唑、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉或 1,1-双(4-双(4-甲基苯基)氨基苯基)-环己烷。在另一实施方案中，发光器件能够包含空穴注入层，例如将

其置于正极层与发光层之间，所述发光层包含聚噻吩衍生物，例如聚乙撑二氧噻吩(PEDOT)/聚苯乙烯磺酸(PSS)；联苯胺衍生物，例如N,N,N',N'-四苯基联苯胺、聚(N,N'-双(4-丁基苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺)、三苯胺；或苯二胺衍生物，例如N,N'-双(4-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-1,4-苯二胺、4,4',4''-三(N-(萘-2-基)-N-苯基氨基)三苯胺；噁二唑衍生物，例如1,3-双(5-(4-二苯基氨基)苯基-1,3,4-噁二唑-2-基)苯；聚乙炔衍生物，例如聚(1,2-双-苯硫基-乙炔)；或酞菁金属配合物衍生物，例如酞菁铜。

在本文所述的某些实施方案中，将所述发光组合物设定为发出白光。以下将更详细地描述这些以及其它实施方案。

附图简述

图 1 说明制备含有倍半硅氧烷纳米颗粒芯的具有室温发光功能的纳米颗粒的一般方法。

图 2 说明制备含有倍半硅氧烷纳米颗粒芯的具有室温发光功能的纳米颗粒的一般方法的另一实施方案。

图 3 说明制备含有支链连接基团和倍半硅氧烷纳米颗粒芯的具有室温发光功能的纳米颗粒的一般方法。

图 4 说明制备蓝色室温发光物 B-5 的合成方法。

图 5 说明制备能够用于室温发光物合成的中间体化合物 O-4 的合成方法。

图 6 说明制备橙色室温发光物 O-8 的合成方法。

图 7 说明制备黄色室温发光物 Y-5 的合成方法。

图 8 说明制备具有室温发光功能的纳米颗粒，POSS-(蓝色)₈ 和 POSS-(橙色)₈ 的合成方法。

图 9 说明制备 POSS-(蓝色)₂₁(橙色)₁ 具有室温发光功能的纳米颗粒的合成方法。

图 10 说明制备 POSS-(蓝色)₂₁(黄色)₁ 具有室温发光功能的纳米颗粒的合成方法。

图 11 示意性地说明包含置于 ITO 正极/玻璃基质层 92 与 Mg:Ag 负极层 93 之间的发光层 91 (含有具有室温发光功能的纳米颗粒，

POSS-(蓝色)₈ 和 **POSS-(橙色)₈**, **POSS-(蓝色)₈:POSS-(橙色)₈** 为 750:1) 的发光器件 **90**。图 11 还示出由器件 **90** 发出的 UV 可见光谱。

图 12 示意性地说明包含置于 ITO 正极/玻璃基质层 **102** 与 Mg:Ag 负极层 **103** 之间的发光层 **101** (含有 PVK + PBD (50:50) 及具有室温发光功能的纳米颗粒, **POSS-(蓝色)₈** 和 **POSS-(橙色)₈**, **POSS-(蓝色)₈:POSS-(橙色)₈** 为 7:1) 的发光器件 **100**。图 12 还示出由器件 **100** 发出的 UV 可见 (UV-VIS) 光谱。

图 13 说明由图 12 中说明的器件 **100** 发出的光的二维 CIE 彩色坐标图。

图 14 说明由实施例 23 (并入具有室温发光功能的纳米颗粒, **POSS-(蓝色)₂₁(橙色)₁**, 由 (■) 表示) 和实施例 24 (并入具有室温发光功能的纳米颗粒, **POSS-(蓝色)₂₁(黄色)₁**, 由 (◆) 表示) 的发光器件发出的光的 UV-VIS 光谱。

图 15A 和图 15B 分别说明由实施例 24 和实施例 23 的所述器件发出的光的一般二维 CIE 彩色坐标图。在坐标 X=0.33 和 Y=0.33 附近可获得白光。

图 16 说明包含置于正极/玻璃基质层 **142** 与负极层 **143** 之间的发光层 **141** (含有具有室温发光功能的纳米颗粒) 的发光器件 **140**。器件 **140** 还包含置于负极层 **143** 与发光层 **141** 之间的电子传输/注入层 **144**。

图 17 说明包含置于正极/玻璃基质层 **152** 与负极层 **153** 之间的发光层 **151** (含有具有室温发光功能的纳米颗粒) 的发光器件 **150**。器件 **150** 还包含置于负极层 **153** 与发光层 **151** 之间的电子传输/注入层 **154** 和空穴阻挡层 **155**。

图 18 说明包含置于正极/玻璃基质层 **162** 与负极层 **163** 之间的发光层 **161** (含有具有室温发光功能的纳米颗粒) 的发光器件 **160**。器件 **160** 还包含置于负极层 **163** 与发光层 **161** 之间的电子传输/注入层 **164** 和空穴阻挡层 **165**, 以及置于发光层 **161** 与正极/玻璃基质层 **162** 之间的空穴注入层 **166**。

发明详述

纳米颗粒是具有约 100 nm 或更小的横断面量度(例如，如果是球形，则为直径)的颗粒。树枝状化合物是纳米颗粒的实例。纳米颗粒可以是可溶的或不可溶的聚合物(共聚物、超支化聚合物等)，其具有团聚、堆积和/或自组装形成约 100 nm 或更小颗粒的能力。通式(II)的倍半硅氧烷基团是纳米颗粒的实例。

树枝状化合物是支化分子材料，其表现出兼具小分子和聚合物的有益性能。参见例如 Fréchet, J. M. J.; Hawker, C. J. Comprehensive Polymer Science (综合聚合物科学), 2nd Supplement; Pergamon: Oxford, England, 1996; pp 140-206。树枝状化合物是具有三维结构的基本上单分散的合成大分子，所述树枝状化合物包含中央芯、超支化但基本上有规律重复的结构单元以及大量的外围端基。在以下文献中可发现对这些术语更详细的描述：G. Odian, Principles of Polymerization (聚合原理), John Wiley, New York, 2nd Ed., 1981, pp. 177-179 和 W.R. Sorenson, F. Sweeney and T.W. Campbell, Preparative Methods of Polymer Chemistry (聚合物化学的制备方法), John Wiley, New York, 3rd ed., 2001, pp. 442-444，将其全部在此引入作为参考。在树枝状化合物外围的大量官能团理想地适于发光性室温发光物的并入，例如通过共价键合。能够通过在“Dendrimers III: Design Dimension Function (树枝状化合物 III: 设计维度函数)” Vögtle, F., Vol. Ed. Top. Curr. Chem. 2001, 212 中描述的一般方法对树枝状化合物外围的官能团进行修饰以方便室温发光物的连接。还可使用类似的方法使聚合物纳米颗粒功能化。

“生色团”是能够吸收电磁辐射的分子或分子聚集体。“激发态”是分子的电子态，其中电子处于高于该分子的另一能态的能态。

“室温发光物”是暴露于电磁辐射时发光的生色团。生色团的“量子产率”是发射的光子数与吸收的光子数的比值。在本文中室温发光物可被称为发光基团，反之亦然。

术语“倍半硅氧烷”是由硅和氧组成的多环化合物类的通用名称。倍半硅氧烷还被称为硅倍半氧烷和多面低聚倍半硅氧烷(POSS)。

金属的“功函数”是从金属表面取出电子所需的最小能量的量度。

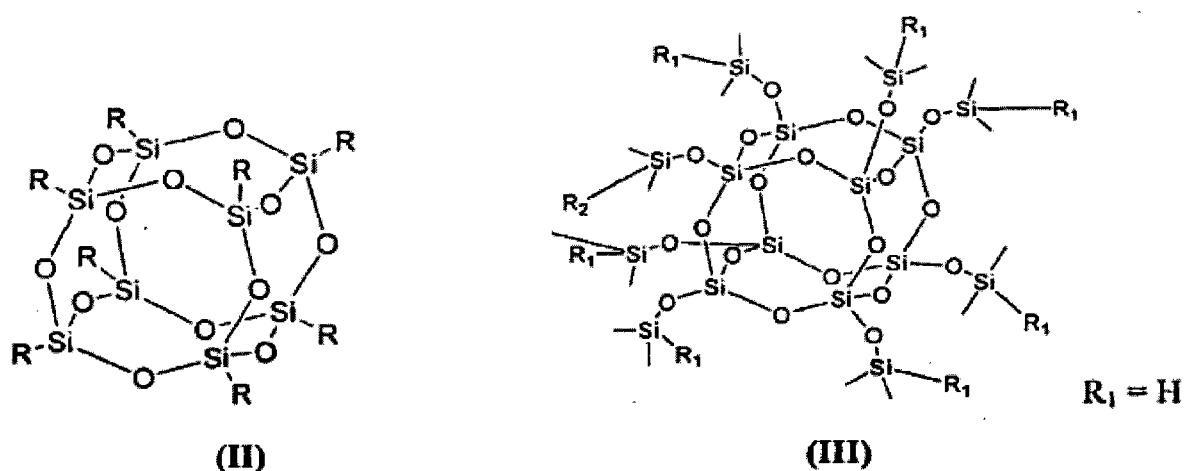
“高功函数的金属”是易于注入空穴并通常具有大于或等于 4.5 的功函数的金属或合金。

“低功函数的金属”是易于失去电子并通常具有小于 4.3 的功函数的金属或合金。

如果材料发出白光则其为发白光的材料。白光是具有约 CIE 彩色坐标(X=1/3, Y=1/3)的光。CIE 彩色坐标(X=1/3, Y=1/3)定义为消色点。X 和 Y 彩色坐标是应用于 CIE 基色以匹配颜色的权重。在以下文献中可发现对这些术语更详细的描述：CIE 1971, International Commission on Illumination, Colorimetry: Official Recommendations of the International Commission on Illumination (比色法：国际照明委员会的官方建议), Publication CIE No. 15 (E-1.3.1) 1971, Bureau Central de la CIE, Paris, 1971 和 F. W. Billmeyer, Jr., M. Saltzman, Principles of Color Technology (颜色技术原理), 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981, 将其全部在此引入作为参考。

一实施方案提供了包含纳米颗粒芯和与该纳米颗粒芯共价连接的至少一发光性具有室温发光功能的纳米颗粒。具有室温发光功能的纳米颗粒能够是有机的或有机-无机的(例如，包含有机和无机元素)。例如，室温发光物连接的纳米颗粒芯能够是有机的(例如，可包含酞菁、三嗪和/或环糊精)、无机的(例如，可包含倍半硅氧烷和/或二氧化硅颗粒)或有机-无机的(例如，可包含金属酞菁配合物)。同样地，与纳米颗粒芯连接的室温发光物能够是有机的或有机-无机的(例如，包含金属离子)。例如，在一实施方案中，室温发光物是金属卟啉室温发光物。在一实施方案中，具有室温发光功能的纳米颗粒由通式(I)表示。

能够采用多种方法制备具有室温发光功能的纳米颗粒，例如，通过将一种或多种室温发光物与纳米颗粒芯连接。制备发白光的纳米颗粒的优选的方法如图 1 所示。室温发光物与倍半硅氧烷纳米颗粒芯的共价连接优选通过 PCT WO 02/05971 中描述的多种基团与倍半硅氧烷连接的一般方法而进行，将该文献在此引入作为参考。优选的纳米颗粒芯是通式(II)所示的倍半硅氧烷，更优选通式(III)所示的 1,3,5,7,9,11,13,15-八(二甲硅氧基)戊环-[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]-辛硅氧烷。



可通过将两种或多种室温发光物与纳米颗粒芯以不同比例连接而制发出不同颜色的发光纳米颗粒。例如，含有初级烯烃或另一官能团的红色、蓝色、橙色和/或黄色室温发光物可以不同比例由含有该室温发光物的混合物与纳米颗粒芯随机连接。还能够精确控制各个纳米颗粒芯上的各室温发光物的数目以便在纳米颗粒芯上能够存在所选数目的一个室温发光物和所选数目的另一种室温发光物(例如，1个红色室温发光物和7个蓝色室温发光物或者21个蓝色室温发光物和1个黄色室温发光物)。控制室温发光物数目的方法的实例如下：在高度稀释的条件下使用铂催化剂，如六氯合铂酸或 Pt(dvs) (铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷配合物)，经硅氢化作用使含有初级烯烃基团的红色室温发光物与倍半硅氧烷连接。倍半硅氧烷起始原料是摩尔过量的，优选大于1.1倍的摩尔过量，更优选大于1.5倍的摩尔过量，最优选大于2.0倍的摩尔过量。所得产物是具有约7个未反应的官能团，如硅烷(Si-H)，以及约1个共价连接的红色室温发光物的倍半硅氧烷。然后通过本领域技术人员公知的方法将具有室温发红光功能的倍半硅氧烷(优选包含约7个 Si-H 基团)从未反应的倍半硅氧烷起始原料中分离。

除了控制反应以在发红光的室温发光物取代的倍半硅氧烷上提供每个未反应的官能团上连接至少1摩尔当量的发蓝光的室温发光物以外，发蓝光的室温发光物还能够优选通过与用于连接发红光的室温发光物的一般方法相同的方法同发红光的室温发光物取代的倍半硅氧烷连接。

一个或多个室温发光物还能够通过连接基团与纳米颗粒芯连接。例

如，可使用弱碱(例如，咪唑)将一个或多个发蓝光的室温发光物与三价的基于硅的连接基团连接。然后，使用类似于本文所述的将室温发光物与纳米颗粒芯直接连接的方法能够使连有一个或多个室温发光物的连接基团与纳米颗粒芯连接。本领域技术人员应理解，除非另外说明，本文提及的室温发光物与纳米颗粒芯的连接包括直接连接以及经连接基团连接。连接基团可以是二价的或多价的，正如下文更详细描述的那样。

可以以类似的方法，通过将不同颜色的各种室温发光物与纳米颗粒芯直接连接和/或经连接基团连接来制备其它具有室温发光功能的纳米颗粒，例如，如图 2 所示。除了调节反应物的摩尔比以便在获得具有室温发红光和发蓝光功能的室温发光物后纳米颗粒芯包含未反应的官能团以外，还可以例如通过使用与上文所述相似的反应顺序使纳米颗粒芯(例如，倍半硅氧烷)具有室温发红光、橙光、蓝光和绿光的功能。然后，这些未反应的官能团可与绿色室温发光物反应以提供发光性具有室温发光功能的纳米颗粒芯。作为另一实例，可以使纳米颗粒芯(例如，倍半硅氧烷)具有室温发红光和发蓝光的功能，其中除了调节反应物的摩尔比以便在获得具有室温发红光和发蓝光功能的室温发光物后纳米颗粒芯包含未反应的官能团以外，还可以通过使用与上述相似的反应顺序、经一种或多种诸如本文所述的连接基团使兼具红色和蓝色的室温发光物与纳米颗粒芯连接。然后这些未反应的官能团可与绿色室温发光物反应以提供发光性具有室温发光功能的纳米颗粒芯，其中绿色室温发光物直接连接而兼具红色和蓝色的室温发光物经一种或多种连接基团连接。本领域技术人员应理解，可通过控制各自的摩尔比和反应阶段的数目来改变赋予上述功能的方法而产生具有 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、24、25、25、27、28、29、30、31、32 个或更多个不同室温发光物的发光性具有室温发光功能的纳米颗粒芯。类似地，可进一步改变赋予上述功能的方法(也通过调节各自的摩尔比和反应阶段的数目)以产生具有不同的特定室温发光物比例的发光性具有室温发光功能的倍半硅氧烷(例如，8 个红色；8 个蓝色；8 个绿色；8 个橙色；4 个红色和 4 个蓝色；4 个蓝色和 4 个绿色；4 个红色和 4 个绿色；3 个橙色、3 个蓝色和 2 个黄色；3 个红色、3 个蓝色和 2 个绿色；

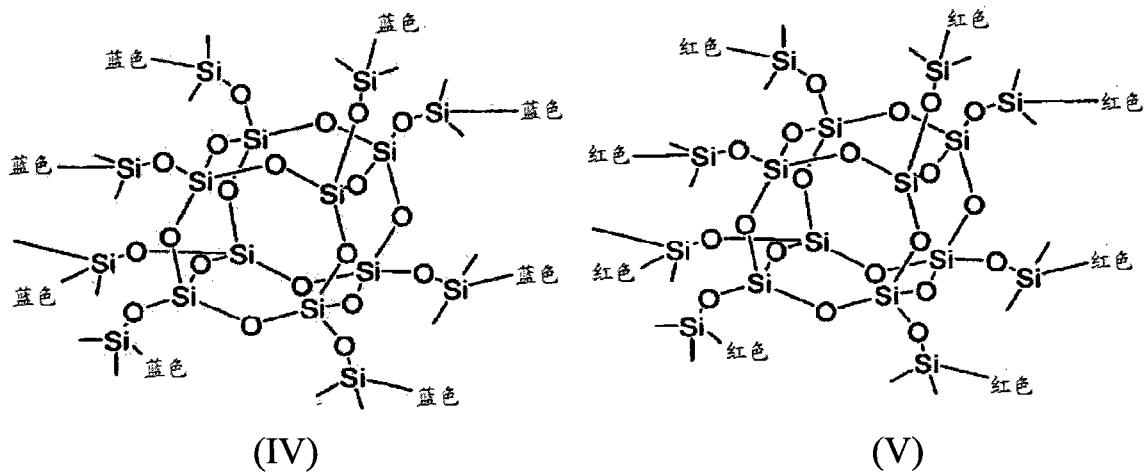
2个红色、3个蓝色和3个绿色；3个红色、2个蓝色和3个绿色；1个红色和21个蓝色；1个橙色和21个蓝色；1个黄色和21个蓝色，等)。室温发光物的颜色不限于红色、橙色、绿色和蓝色，因此，上述赋予功能的方法可变化为几乎利用室温发光物的任意组合，每一室温发光物几乎具有任意的单色，例如，青色、橙色、橙红色、黄色、紫色、绛红色等。多种室温发光物可商购，并且可将其改性(如果需要这样的改性)为包含能够与在纳米颗粒芯上的官能团(例如硅烷)反应的官能团(例如初级烯烃基团)。上述方法还可改变化为利用其它纳米颗粒。

取决于室温发光物的相对比例和特性，具有室温发光功能的纳米颗粒可被设置为发出多种颜色。优选地对每一具有室温发光功能的纳米颗粒的相对比例进行选择以便所得的具有室温发光功能的纳米颗粒的混合物发出所需的颜色(例如白光)。在另一实施方案中，选择室温发光纳米颗粒的比例以提供发白光的层。通过适当选择室温发光物能够获得白光。在另一实施方案中，所选室温发光物具有位于基本上与消色点交叉的线上的国际照明委员会(CIE)颜色坐标。例如，有机-无机的具有室温发光功能的纳米颗粒的混合物，如具有室温发红光和发蓝光功能的纳米颗粒，可用于产生白光。能够将发白光的纳米颗粒在本领域技术人员公知的条件下设置为发出白光，例如，紫外光辐射，优选具有约250 nm至约420 nm波长的光。

在一实施方案中，纳米颗粒芯能够是具有通式(II)表示的倍半硅氧烷芯的单独的倍半硅氧烷。通式(II)中所示的倍半硅氧烷芯具有相对不易弯曲的立方结构，并且通式(II)中的R基团所表示的室温发光物能够在倍半硅氧烷的端部连接。本发明不被任何工作原理限制，但相信纳米颗粒芯能够使室温发光物的激发态去耦并防止生色团部分之间的物理作用。此外，相信将室温发光物引入至纳米颗粒芯的外表面上而不是将其包埋于纳米颗粒基质或纳米颗粒芯中基本上降低了室温发光物之间的相互作用并从而防止团聚。因此，本文所述的具有室温发光功能的纳米颗粒的白光发射得以改善。

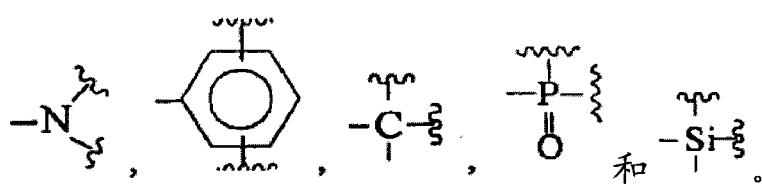
一实施方案提供了包含具有室温发蓝光功能的纳米颗粒与具有室温发红光功能的纳米颗粒的发光组合物。例如，所述发光组合物能够包含

通式(IV)和通式(V)的倍半硅氧烷基团。

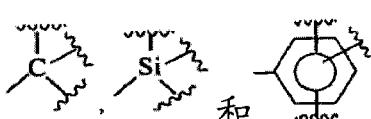


在通式(IV)和通式(V)中，“蓝色”和“红色”表示独立选择的具有位于基本上与消色点交叉的线上的 CIE 颜色坐标的发射波长的室温发光物。

如上所述，可使用连接单元将室温发光物与纳米颗粒芯连接，所述连接单元可以是多价的或支链的，如图 3 所示。例如，在某些实施方案中，通式(I)中的 L¹ 和 L² 能够各自独立地包含二价的、三价的、四价的或五价的部分。在本文中，化合价表示连接基团连接的室温发光物的数量。例如，在一实施方案中，连接基团包含选自以下基团的二价部分：



这些连接单元是二价的，如符号 --- 所示，该符号表示所述部分与室温发光物之间、或者所述部分与顺次与室温发光物连接的连接单元的另一部分之间的化学键。普通的化学键符号“—”表示所述部分与纳米颗粒芯之间、或者所述部分与轮流与纳米颗粒芯连接的连接单元的另一部分之间的键。



在一实施方案中，三价部分能够选自由 ---C--- 、 ---Si--- 和 ---C_6H_3--- 组成的集合。例如，本领域技术人员会理解，通式(VI)和通式(VII)中的 R₄ 包含

式为  的三价部分。

在一实施方案中，四价部分能够选自由  和  组成的集合。

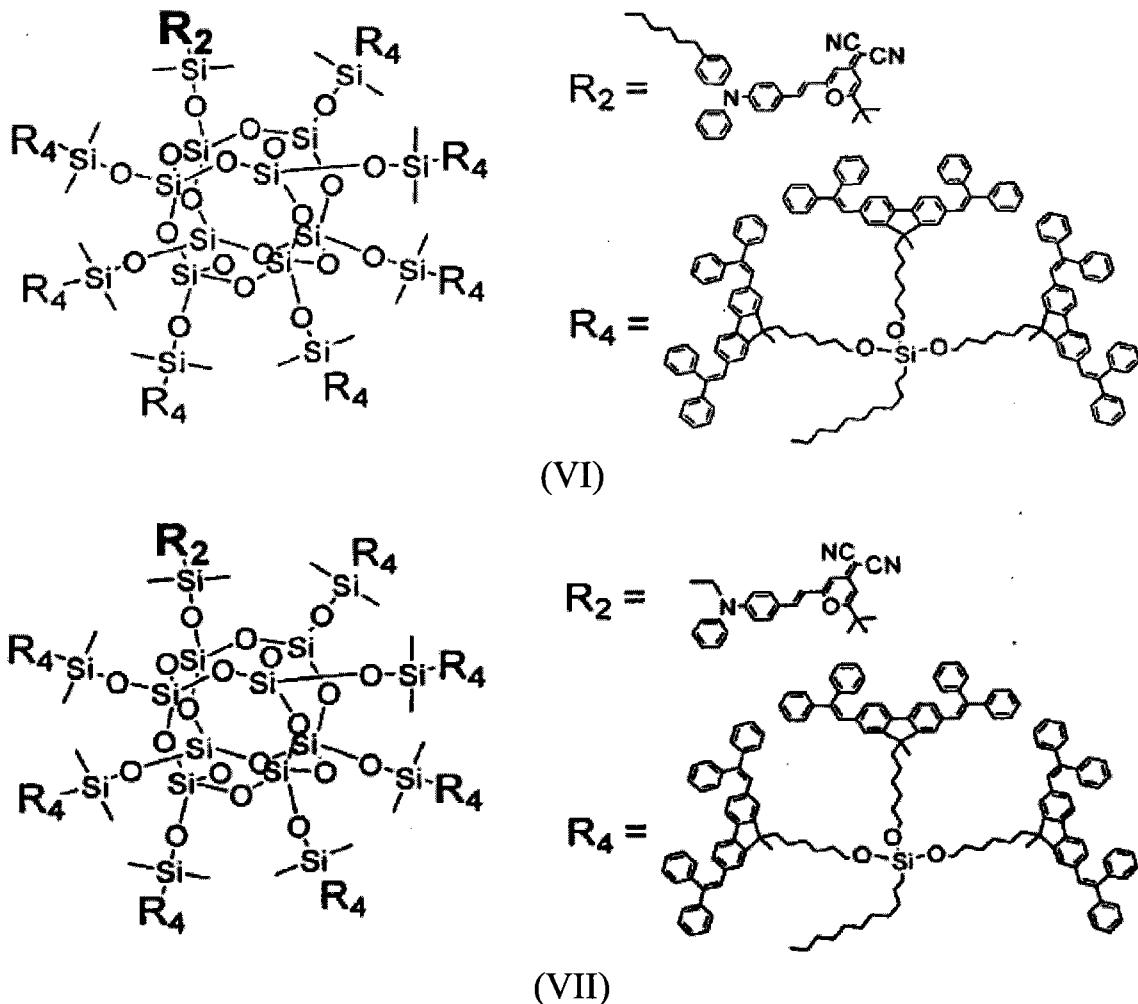
在一实施方案中，五价部分能够选自由  和  组成的集合。

在某一实施方案中， L^1 和 L^2 能够各自包含 .

本发明不被理论所限制，但相信连接单元的使用有助于有利地使与相同纳米颗粒芯连接的室温发光物之间的分子内能量传递最小化。与使用二价连接单元相比较，通过使用多价连接单元将室温发光物与纳米颗粒芯连接能够增加与纳米颗粒芯连接的室温发光物的数量。

在一实施方案中，一种或多种连接单元不同于它们所连接的纳米颗粒芯，例如在拓扑上不同于所述芯、在组成上不同于所述芯或两者均可。例如，在一实施方案中，通式(I)中的 L^1 和 L^2 在拓扑上不同于所述纳米颗粒芯、在组成上不同于纳米颗粒芯或两者均可。在本文中，术语“在拓扑上不同”和“在组成上不同”分别是指在连接单元与其连接的纳米颗粒芯之间在拓扑上和组成上的不同。例如，某些树枝状化合物包含连续的洋葱皮状的层或“状态”，其具有彼此基本上相同的支化度，从而彼此在拓扑上不易区分。同样地，某些树枝状化合物包含连续的洋葱皮状的层或状态，其具有彼此基本上相同的化学组成，从而彼此在组成上不易区分。

在某些实施方案中，具有室温发光功能的纳米颗粒能够包含具有一个或多个发蓝光的室温发光物、一个或多个发橙光的室温发光物和/或一个或多个发黄光的室温发光物的功能化纳米颗粒芯。优选的实施方案提供一具有室温发光功能的纳米颗粒，其能够包含具有发蓝光的室温发光物和发橙光的室温发光物的功能化纳米颗粒芯。另一优选实施方案提供一具有室温发光功能的纳米颗粒，其能够包含具有发蓝光的室温发光物和发黄光的室温发光物的功能化纳米颗粒芯。优选地，具有室温发光功能的纳米颗粒包含通式(VI)和/或通式(VII)的倍半硅氧烷基团。



能够以多种方式将本文所述的具有室温发光功能的纳米颗粒并入发光器件。例如，一实施方案提供一发光器件，其包含：含有高功函数金属的正极层；含有低功函数金属的负极层；以及设置在正极层和负极层之间并与之电连接的发光层。发光层包含本文所述的具有室温发光功能的纳米颗粒或其组合物。例如，在一实施方案中，发光层包含有机-无机的具有室温发光功能的纳米颗粒。

如本文提供的指导所报告的，使用本领域公知的技术能够制备包含具有室温发光功能的纳米颗粒的发光器件。例如，能够用能够作为正极的高功函数的金属，例如 ITO，涂覆玻璃基质。在用图案装饰正极层后，能够将包含具有室温发光功能的纳米颗粒的发光组合物层通过旋涂法沉积在正极上。发光层能够进一步包含空穴传输材料和/或电子传输材料，其能够在沉积前与功能化纳米颗粒混合。然后，包含低功函数金属(例如，

Mg:Ag)的负极层能够是蒸发至发光组合物层上的蒸汽。如果需要，所述器件还能够包含电子传输/注入层、空穴阻挡层和/或空穴注入层，能够使用本领域公知的技术将其添加至所述器件中。

实施例

一般方法：在以下实施例中，提取后获得的有机层用 MgSO₄ 干燥。NMR 谱记录在 JOEL 400 MHz 的 NMR 光谱仪上。除非另外说明，所有试验均在 Ar 下进行。在使用前从 Na/二苯甲酮中新蒸四氢呋喃(THF) 和甲苯。从商业来源(例如 Aldrich)购买其它试剂并且不经过进一步纯化而使用。

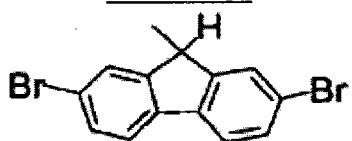
如图 4 所示并如以下的实施例 1-5 所描述制备蓝色室温发光物 9-己烯基-2,7-双-(2,2-二苯基-乙烯基)-9-甲基-芴(**B-5**)。可通过类似方法或标准有机化学反应和技术制备其它的蓝色室温发光物。也可通过标准有机化学反应和技术制备红色和橙色室温发光物，例如图 5-6 中所示并且在以下制备橙色室温发光物 **O-8** 的实施例 6-13 中描述的方法。也可通过标准有机化学反应和技术制备黄色室温发光物，例如图 7 中所示并且在以下制备黄色室温发光物 **Y-5** 的实施例 14-16 中描述的方法。可类似地制备其它功能化室温发光物。

可使用标准有机化学反应和技术将红色、蓝色和/或黄色室温发光物与纳米颗粒连接以制备发光性具有室温发光功能的纳米颗粒。优选地，通过 PCT WO 02/05971 中描述的将多种基团与倍半硅氧烷连接的一般方法将室温发光物与倍半硅氧烷芯连接。连接室温发光物与纳米颗粒芯的示例性方法在图 1-3 和图 8-10 中说明并在以下的实施例 17-20 中描述。并入发光性具有室温发光功能的纳米颗粒的各种发光器件的制备方法在图 11-18 中说明并在以下的实施例 21-27 中描述。可通过使用积分球或其它本领域技术人员公知的技术测量由发光性具有室温发光功能的纳米颗粒和器件产生的光发射。R. W. G. Hunt, Measuring Colour (颜色测量), Ellis Horwood Ltd, 1987 和 Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman, Principles of Instrumental Analysis (仪器分析原理); Saunders College Publishing, Philadelphia, 1998, Ch. 15 提供了颜色测量的描述，将

其全部在此引入作为参考。

实施例 1

合成 B-1

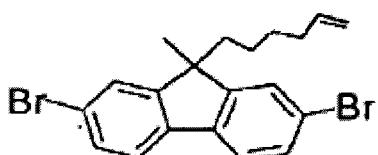


B-1

在干净的、干燥的圆底烧瓶中装入搅拌棒、2,7-二溴芴(25.25 g, 77.93 mmol)和新蒸的 THF (250 mL)。将该烧瓶装上隔板并将氩气通入溶液 15 分钟。在保持氩气正压的情况下，用干冰/丙酮浴将反应混合物冷至-78°C，保持 15 分钟。通过注射器将二异丙基氨基锂(LDA) (2.0 M 在 THF 中, 44.81 mL, 89.62 mmol)加入反应混合物。然后将烧瓶由冷浴中移开直至其升至室温(RT)，然后再将其置于-78°C 的浴中。一旦反应混合物回冷至-78°C，加入过量的 CH₃I (15 mL, 240 mmol)。将该反应混合物搅拌 15 分钟，然后使其升至 RT 并在 RT 下保持 1 小时。然后通过加入 2.5 mL 乙酸使反应混合物淬灭。通过旋转蒸发仪除去溶剂后，通过使用二氯甲烷(DCM)作为洗脱液的快速色谱柱(SiO₂)纯化粗产品，并从己烷中重结晶，得到 24.21 g (92%)白色针状产品 **B-1**。

实施例 2

合成 B-2



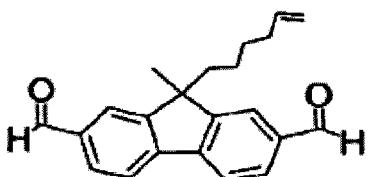
B-2

在干净的、干燥的圆底烧瓶中装入产品 **B-1** (10.0 g, 29.59 mmol)和干燥的 DMSO (100 mL)。通过将氩气通入溶液 15 分钟对该溶液进行脱气。将 KOH (10 g, 177.5 mmol)和 6-氯-1-己烯(23.4 mL, 177.5 mmol)加入烧瓶并在室温下搅拌该反应 30 分钟。用己烷/水萃取粗产品并用水 4 次洗涤己烷层，收集并真空浓缩。使用己烷作为洗脱液将残余物经硅胶

塞过滤，产品由己烷中重结晶，得到 8.99 g (72%) 的近白色固体产品 **B-2**。

实施例 3

合成 B-3

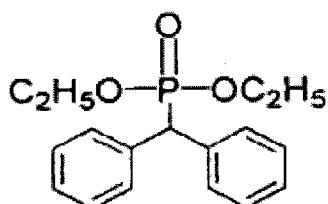


B-3

在圆底烧瓶中装入产品 **B-2** (8.38 g, 19.95 mmol) 和干燥的 THF (100 mL)。通过将氩气通入溶液 15 分钟对该溶液进行脱气。在干冰/丙酮浴中将反应混合物冷却至 -78°C。将叔丁基锂(1.7 M 在戊烷中, 46.9 mL, 79.80 mmol)逐滴加入反应烧瓶。在 -78°C 搅拌该烧瓶 30 分钟，然后使其升至室温，保持 3 小时。然后将烧瓶回冷至 -78°C 并加入干燥的 DMF (12.3 mL, 159.62 mmol)。然后使烧瓶升至室温，保持 1 小时。然后将反应混合物倾入水中并用 EtOAc 萃取。用酸性的水洗涤 EtOAc 层 5 次。真空蒸发 EtOAc 并将残余物用 3:2 的 DCM 和己烷色谱分离，得到 3.50 g (55%) 黄色油状的产品 **B-3**。

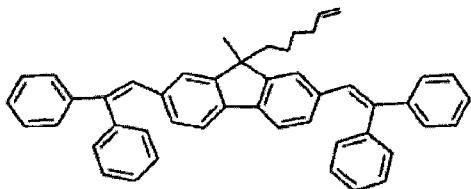
实施例 4

合成 B-4

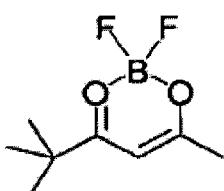


B-4

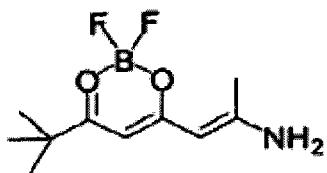
在圆底烧瓶中装入氯化二苯基甲烷(15 g, 13.2 mL, 74.0 mmol)和亚磷酸三乙酯(98.4 g, 103 mL 592 mmol)并回流过夜。通过蒸馏除去过量的 $\text{P}(\text{OEt})_3$ 和氯乙烷(副产品)。然后通过使用 1:1 的 DCM 和己烷洗脱氯化二苯基甲烷和使用 1:9 的丙酮和 DCM 洗脱清澈油状产品的色谱法进一步纯化反应混合物。然后将产品由己烷中重结晶，得到 8.32 g (37%) 白色针状产品 **B-4**。

实施例 5合成 B-5**B-5**

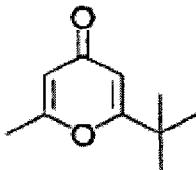
在干燥的圆底烧瓶中装入二苯甲基膦酸二乙酯(产品 **B-4**) (7.86 g, 25.87 mmol)、叔丁醇钾(3.48 g, 31.04 mmol)和干燥的 THF (50 mL)。通过将氩气通入溶液 15 分钟对该溶液进行脱气。同时, 将 9-(5-己烯基)-9-甲基-2,7-甲酰芴(产品 **B-3**) (3.29 g, 10.35 mmol)加入另一圆底烧瓶, 溶于 50 ml 干燥的 THF 并将该溶液用氩气脱气 15 分钟。然后将含有 **B-3** 的溶液用导管导入含有 **B-4** 和叔丁醇钾的圆底烧瓶。在室温下将最终的溶液搅拌 3 小时。然后真空蒸发 THF, 将残余物溶于 EtOAc。用水 4 次和盐水洗涤 EtOAc 层并用 MgSO₄ 干燥。使用 1:4 的 DCM 和己烷的快速色谱法(SiO₂)后, 收集的产品由 EtOH 中重结晶, 得到 4.86 g (76%) 黄色微晶状产品 **B-5**。

实施例 6合成 O-1**O-1**

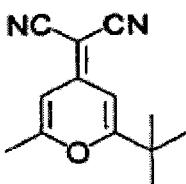
在 30 分钟内将乙酸酐(2 eq., 113.3 g, 104 ml)逐滴加入冷至 0°C 的频哪酮(69.0 ml, 555 mmol)的 BF₃-乙醚配合物(0.95 eq., 74.8 g, 66.8 mL)溶液中。在 RT 下过夜搅拌该反应, 然后在 90°C 至 95°C 下真空蒸馏。接着, 3 次向所得焦油中加入 2L 的己烷并加热至沸腾, 然后轻轻倒出。将合并的己烷提取物浓缩, 塞滤(plug filtration)后, 由己烷中结晶得到 35.1 g (35%) 淡黄色结晶产品 **O-1**。

实施例 7合成 O-2**O-2**

将 **O-1** (35.1 g, 185 mmol)、2,6-二甲基吡啶(0.076 eq., 1.51 g)的 N,N-二甲基乙酰胺(35 ml)溶液加热至 60°C。然后逐滴加入二甲基乙酰胺二甲基缩醛(1.48 eq., 40 ml)。在 85°C 下将该溶液搅拌 3 小时后将其冷至 RT，然后将其置于干冰中 5 分钟以促进结晶。收集橙色结晶，从丙酮中重结晶得到 28.45 g (67%) 粉橙色固体产品 **O-2**。

实施例 8合成 O-3**O-3**

在 RT 下将浓 HCl (34.6 ml, 346 mmol)逐滴加入 **O-2** (28.45 g, 123 mmol) 在乙醇(525 ml)和水(50 ml)中的溶液。然后，在 90°C 将该溶液搅拌 3 小时。蒸发溶剂并通过添加水然后添加氢氧化铵而使其呈碱性，然后将产品萃取至乙醚中。蒸发后，将产品由己烷中结晶，得到 15.08 g (74%) 黄色透明固体产品 **O-3**。

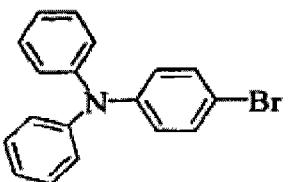
实施例 9合成 O-4**O-4**

将 **O-3** (15.08 g, 90.7 mmol)、丙二腈(7.26 g, 110 mmol)的乙酸酐(38.2

ml)溶液在 120°C 搅拌 6 小时。然后将过量的乙酸酐/乙酸真空蒸出直至反应瓶近干。将乙醇加入泥状的反应混合物并加热至沸腾。冷却后，粗产品沉淀。过滤产品并由乙醇中重结晶，得到 12.37 g (64%) 桃色纤维状固体产品 O-4。

实施例 10

合成 O-1

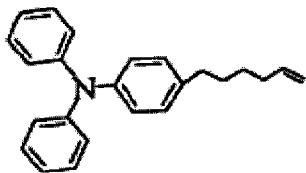


O-5

在干净的、干燥的圆底烧瓶中装入搅拌棒、二苯胺(10.0 g, 59.2 mmol)、1,4-二溴苯(20 g, 84.7 mmol)和干燥的甲苯(300 mL)。用氩气将该溶液脱气 10 分钟，然后加入 Pd₂(dba)₃ (三(二亚苄基丙酮)二钯) (405 mg, 0.443 mmol)、DPPF (1,1'-双(二苯基膦)二茂铁) (735 mg, 1.33 mmol) 和叔丁醇钠(17.0 g, 177 mmol)。接着将该反应混合物在正压的氩气、90°C 下过夜搅拌。然后将反应混合物过滤并将甲苯真空蒸发。使用己烷色谱分离产品并干燥，得到 11.67 g (61%) 白色微晶产品 O-5。

实施例 11

合成 O-6



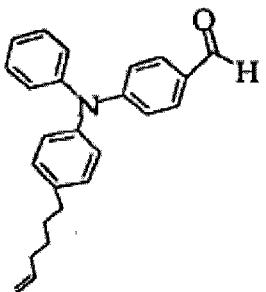
O-6

在干净的、干燥的圆底烧瓶中装入搅拌棒、产品 O-5 (10.0 g, 30.9 mmol) 和新蒸的 THF (100 ml)。用氩气对该溶液脱气 15 分钟，然后在正压的氩气下、干冰/丙酮浴中冷至 -78°C。经注射器加入叔丁基锂(36.3 mL, 1.70 M 溶液于戊烷中, 61.7 mmol)并在 -78°C 将该反应混合物搅拌 30 分钟。接着加入 6-氯-1-己烯并在 -78°C 将该反应混合物搅拌 15 分钟，然后

使其升至室温。将该反应化合物加热至 50°C 过夜。真空蒸发 THF 并将残余物溶于 EtOAc，用水洗涤。用己烷色谱分离产品，得到 4.22 g (42%) 清澈的油状产品 **O-6**。

实施例 12

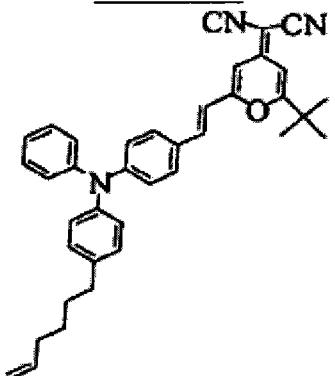
合成 O-7

**O-7**

在干净的、干燥的圆底烧瓶中装入搅拌棒、产品 **O-6** (1.05 g, 3.21 mmol) 和新蒸的 DMF (7.5 ml, 103 mmol)。加入 POCl_3 (0.45 ml, 4.82 mmol) 并在 90°C 将该反应混合物搅拌 3 小时。将该反应混合物倾入水中并将产品萃取至 EtOAc。用水 2 次清洗 EtOAc 层并真空蒸发。然后使用 3:2 的 DCM 和己烷色谱分离产品，得到 860 mg (75%) 黄色油状产品 **O-7**。

实施例 13

合成 O-8

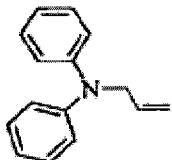
**O-8**

在干净的、干燥的圆底烧瓶中装入搅拌棒、产品 **O-7** (860 mg, 2.42 mmol)、产品 **O-4** (518 mg, 2.42 mmol)、4-(二甲基氨基)-吡啶(DMAP) (59 mg, 0.49 mmol)、哌啶 (0.5 ml, 4.9 mmol) 和干燥的乙腈 (25 ml)。该溶液回

流过夜。真空蒸发乙腈并将产品用 1:9 的 EtOAc 和己烷色谱分离，由 MeOH 中重结晶得到 496 mg (37%) 暗红色针状类结晶产品 **O-8**。

实施例 14

合成 Y-1

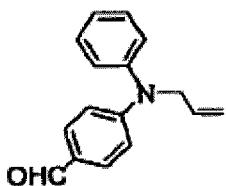


Y-1

在干净的、干燥的圆底烧瓶中装入搅拌棒、二苯胺(16.9g, 0.1 mol)和新蒸的 THF (100 ml)。用氩气对该溶液脱气 15 分钟，然后在正的氩气流下冷却至 0°C。逐份加入 NaH (2.4 g, 0.1 mol) 并在 0°C 下将该反应混合物搅拌 10 分钟。然后经注射器逐滴加入烯丙基溴(12.1 g, 0.1 mol)并在 0°C 下将该反应混合物搅拌 15 分钟，然后使其升至室温。接着将反应混合物加热至 50°C 过夜。真空蒸出 THF，将残余物溶于 EtOAc 并用水洗涤。用 DCM/己烷(1/1)色谱分离产品，得到 14.2 g (70%) 近白色固体产品 **Y-1**。

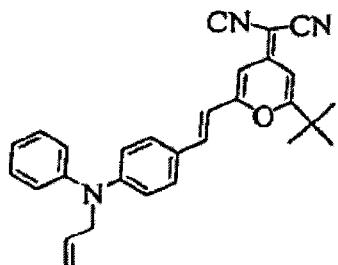
实施例 15

合成 Y-2



Y-2

在干净的、干燥的圆底烧瓶中装入搅拌棒、产品 **Y-1** (6.27 g, 30 mmol) 和 DMF (75 ml)。加入 POCl_3 (4.5 ml, 48.2 mmol) 并在 90°C 将该反应混合物搅拌 3 小时。将该反应混合物倾入水中并将产品萃取至 EtOAc。用水清洗 EtOAc 层两次并真空蒸发。然后使用 3:2 的 DCM 和己烷色谱分离产品，得到 5.3 g (75%) 白色固体产品 **Y-2**。

实施例 16合成 Y-5**Y-5**

在干净的、干燥的圆底烧瓶中装入搅拌棒、产品 **Y-2** (570 mg, 2.42 mmol)、产品 **O-4** (518 mg, 2.42 mmol)、4-(二甲基氨基)-吡啶(DMAP) (59 mg, 0.49 mmol)、哌啶(0.5 ml, 4.9 mmol)和干燥的乙腈(25 ml)。该溶液过夜回流。真空蒸发乙腈，使用 1:9 的 EtOAc 和己烷色谱分离产品并由 MeOH 中重结晶产品，得到 540 mg (52%) 暗红色类片状固体产品 **Y-5**。

实施例 17合成 POSS-(蓝色)₈

POSS-(蓝色)₈的一般合成方法如图 8 所示。在干净的、干燥的圆底烧瓶中装入搅拌棒、1,3,5,7,9,11,13,15-八(二甲硅氧基)戊环-[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]-辛硅氧烷(八(二甲基甲硅烷氧基)-POSS) (340 mg, 0.334 mmol)、产品 **B-5** (1.65 g, 2.67 mmol)和干燥的甲苯(5 ml)。加入 Pt(dvs) (铂-二乙烯四甲基二硅氧烷配合物) (0.05 ml, 2% Ptwt. 在二甲苯中的溶液) 并将反应混合物在室温、氩气正压力下搅拌 2 小时。真空蒸发甲苯并用 3:2 的 DCM 和己烷色谱分离 **POSS-(蓝色)₈**，得到 1.16 g (60%)。

实施例 18合成 POSS-(橙色)₈

POSS-(橙色)₈的一般合成方法如图 8 所示。在干净的、干燥的圆底烧瓶中装入搅拌棒、1,3,5,7,9,11,13,15-八(二甲硅氧基)戊环-[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]-辛硅氧烷(340 mg, 0.334 mmol)、产品 **O-8** (1.84 g, 3.34 mmol)和干燥的甲苯(5 ml)。加入 Pt(dvs) (铂-二乙烯四甲基二硅氧烷配合物) (0.05 ml, 2% Pt wt. 在二甲苯中的溶液) 并将反应混合物在室温、氩气正

压力下搅拌 2 小时。真空蒸发甲苯并用 3%乙酸乙酯的 DCM 溶液色谱分离 **POSS-(橙色)₈**, 得到 1.36 g (75%)。

实施例 19

合成 POSS-(蓝色)₂₁(橙色)₁

POSS-(蓝色)₂₁(橙色)₁ 的一般合成方法如图 9 所示。

合成 B-5-OH: 在干燥的圆底烧瓶中装入 **B-5** (2.83 g, 4.57 mmol) 和 THF (50 ml)。缓慢加入 9-BBN (0.5 M 于 THF 中, 9.1 ml, 4.57 mmol) 并过夜搅拌反应混合物。将反应混合物冷却至 0°C, 将 3 M NaOH (0.37g, 9.14 mmol) 的水溶液加入反应。搅拌 5 min 后, 将 H₂O₂ (30% wt 于水中, 0.44mL, 4.57 mmol) 缓慢加入反应混合物。添加完成后, 使反应混合物升至 50°C 并过夜搅拌。该溶液进行真空蒸发。使用 1:4 的二氯甲烷和己烷经硅藻土过滤粗产品以回收起始原料 **B-5**, 使用 100% 二氯甲烷洗脱产品 **B-5-OH**, 得到 1.72g (59%) 的黄色固体。

合成(B)₃: 在干燥的圆底烧瓶中装入 **B-5-OH** (4.20 g, 6.60 mmol)、咪唑 (0.700 g, 10.3 mmol) 和无水二氯甲烷 (50 mL)。经注射器加入新蒸的 10-十一碳烯基三氯硅烷 (0.57 mL, 2.06 mmol) 并过夜搅拌该反应混合物。真空浓缩反应混合物, 然后使用 1:1 的二氯甲烷和己烷经硅藻土过滤。接着将产品溶于最小量的四氢呋喃并在搅拌的甲醇中沉淀。除去甲醇得到 4.21 g (92%) 黄色固体产品 **(B)₃**。

合成 POSS-(蓝色)₂₁(橙色)₁: 在干净的、干燥的圆底烧瓶中装入搅拌器、八(二甲基甲硅烷氧基)-POSS (24 mg, 0.024 mmol)、**O-8** (16 mg, 0.029 mmol) 和甲苯 (2 ml)。经注射器引入 Pt2(dvs)3 (铂-二乙烯四甲基二硅氧烷配合物) (0.05 ml, 2% Pt wt. 在二甲苯中的溶液) 并将反应混合物在室温、氩气正压力下搅拌 30 分钟。在另一圆底烧瓶中制备 **(B)₃** (5.06 mg, 0.242 mmol) 和 0.005 ml Pt2(dvs)3 的甲苯溶液 (5 ml)。然后将含有 POSS 和 **O-8** 的溶液用导管导入含有 **(B)₃** 的溶液并将所得反应混合物在室温下过夜搅拌。真空蒸发甲苯, 使用 3:2 的 DCM 和己烷色谱分离产品 **POSS-(蓝色)₂₁(橙色)₁**。通过使用 3:2 的 DCM 和己烷的制备薄层层析进一步纯化产品, 得到 40 mg (10%)。

实施例 20

合成 POSS-(蓝色)₂₁(黄色)₁

POSS-(蓝色)₂₁(黄色)₁的一般合成方法如图 10 所示。

合成 POSS-(蓝色)₂₁(黄色)₁: 在干净的、干燥的圆底烧瓶中装入搅拌器、八(二甲基甲硅烷氧基)-POSS (24 mg, 0.024 mmol)、Y-5 (12 mg, 0.028 mmol)和甲苯(2 ml)。经注射器引入 Pt2(dvs)3 (铂-二乙烯四甲基二硅氧烷配合物) (0.005 ml, 2% Pt 重量比在二甲苯中的溶液)并将反应混合物在室温、氩气正压力下搅拌 30 分钟。在另一圆底烧瓶中制备(B)₃ (5.06 mg, 0.242 mmol)和 0.005 ml Pt2(dvs)3 的甲苯溶液(5 ml)。然后将含有 POSS 和 Y-5 的溶液用导管导入含有(B)₃ 的溶液并将所得反应混合物在室温下过夜搅拌。真空蒸发甲苯，使用 3:2 的 DCM 和己烷色谱分离产品 **POSS-(蓝色)₂₁(黄色)₁**。通过使用 3:2 的 DCM 和己烷的制备薄层层析进一步纯化产品，得到 40 mg (10%)。

实施例 21

制备发光器件 90 (图 11): 用 100 nm 至 200 nm 的 ITO 涂覆玻璃基质。将 ITO 涂覆的基质切割成 1 平方英寸的片并使用丙酮、甲醇和异丙醇的连续超声波浴清洗。用厚的氧化硅绝缘层或通过酸浴浸蚀 ITO 装饰正极以形成 ITO 正极/玻璃基质层 92。图案装饰后，再次进行相同的清洁过程，然后 RF 辅助的等离子灰化约 2 分钟。通过 1000 rpm 的旋涂法由 15 mg/mL 的 **POSS(蓝色)₈+POSS(橙色)₈** 的氯仿溶液中将含有 **POSS(蓝色)₈+POSS(橙色)₈** (重量比为 750:1)而不含基质材料的发光层 91 沉积到 ITO 正极/玻璃基质层 92 上，并将其在氮气手套箱中于 70°C 至 100°C 下干燥。通过触针式轮廓仪测量的所得发光层 91 的厚度为 1200 Å 至 1300 Å。然后在 2×10^{-6} 托的压力下将包含 Mg:Ag (10:1) 的 3300 Å 的负极层 93 蒸汽蒸发至发光层 91 的表面上以产生有效面积为 0.1 cm² 的发光器件 90。

图 11 显示由发光器件 90 发出的 UV-VIS 光谱。虽然 **POSS(蓝色)₈** 纳米颗粒的数量大于 **POSS(橙色)₈** 纳米颗粒的数量(比例=约 750:1)，但是橙光的强度(~560 nm)基本上等于蓝光的强度(~450 nm)，可能是归因于较强的分子间能量传递，如图 11 所示。因此，发光器件 90 发白光。

实施例 22

制备发光器件 **100** (图 12): 用 100 nm 至 200 nm 的 ITO 涂覆玻璃基质。将 ITO 涂覆的基质切割成 1 平方英寸的片并使用丙酮、甲醇和异丙醇的连续超声波浴清洗。用厚的氧化硅绝缘层或通过酸浴浸蚀 ITO 装饰 ITO 正极以形成 ITO 正极/玻璃基质层 **102**。图案装饰后，再次进行相同的清洁过程，然后 RF 辅助的等离子灰化约 2 分钟。通过 1000 rpm 的旋涂法由 15 mg/mL 的基质材料和纳米颗粒的氯仿溶液中将含有基质材料和具有室温发光功能的纳米颗粒的发光层 **101** 沉积到 ITO 正极/玻璃基质层 **102** 上，并将其在氮气手套箱中于 70°C 至 100°C 下干燥。基质材料是聚(*N*-乙烯咔唑) (PVK, 基于总重的 49.5%重量比)和 2-(4-二苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD, 基于总重的 49.5%重量比)，并且纳米颗粒是 POSS(蓝色)₈ 和 POSS(橙色)₈(总共为基于总重的 1%重量比，POSS(蓝色)₈ 与 POSS(橙色)₈ 的重量比为 7:1)。通过触针式轮廓仪测量的所得发光层 **101** 的厚度为 1200 Å 至 1300 Å。然后在 2×10^{-6} 托的压力下将包含 Mg:Ag (10:1) 的 3300 Å 的负极层 **103** 蒸汽蒸发至发光层 **101** 的表面上以产生有效面积为 0.1 cm² 的发光器件 **100**。

图 12 显示由发光器件 **100** 发出的 UV-VIS 光谱，其中发光层 **101** 包含基质材料。如图 12 所示，当 POSS(蓝色)₈ 和 POSS(橙色)₈ 纳米颗粒的数量比达到约 7:1 时，橙光的强度(~560 nm)基本上等于蓝光的强度 (~450 nm)。此外，发光器件发白光(X = 0.34, Y = 0.34, 如图 13 中所示的 CIE 图中表明的)。

实施例 23

含有 POSS-(蓝色)₂₁(橙色)₁ 的单层 LED 器件

除了用包含 POSS-(蓝色)₂₁(橙色)₁ 纳米颗粒的发光层 **101** 代替实施例 22 中所述的包含 POSS(蓝色)₈ 和 POSS(橙色)₈ 的纳米颗粒的发光层 **101** 以外，以上述实施例 22 所述的方法制备发光器件。

实施例 24

含有 POSS-(蓝色)₂₁(黄色)₁ 的单层 LED 器件

除了用包含 POSS-(蓝色)₂₁(黄色)₁ 纳米颗粒的发光层 101 代替实施例 22 中所述的包含 POSS(蓝色)₈ 和 POSS(橙色)₈ 的纳米颗粒的发光层 101 以外，以上述实施例 22 所述的方法制备发光器件。

图 14 显示由本实施例的发光器件和实施例 23 的发光器件发出的 UV-VIS 光谱。如图 14 所示，实施例 23 的发光器件(并入 POSS-(蓝色)₂₁(橙色)₁ 纳米颗粒)的橙光的强度(~554 nm)约为蓝光强度(~450 nm)的 4 倍。因此，实施例 23 的发光器件发出黄光(X = 0.35, Y = 0.48, 如图 15B 中所示的 CIE 图中表明的)。作为对照，本实施例的发光器件(并入 POSS-(蓝色)₂₁(黄色)₁ 纳米颗粒)的黄光的强度(~552 nm)基本上等于蓝光强度(~450 nm)。因此，本实施例的发光器件发出接近白色的光(X = 0.31, Y = 0.37, 如图 15A 中所示的 CIE 图中表明的)。

实施例 25

制备发光器件 140 (图 16): 用 100 nm 至 200 nm 的 ITO 涂覆玻璃基质。将 ITO 涂覆的基质切割成 1 平方英寸的片并使用丙酮、甲醇和异丙醇的连续超声波浴清洗。用厚的氧化硅绝缘层或通过酸浴浸蚀 ITO 装饰 ITO 正极以形成 ITO 正极/玻璃基质层 142。图案装饰后，再次进行相同的清洁过程，然后 RF 辅助的等离子灰化约 2 分钟。通过 1000 rpm 的旋涂法由 15 mg/mL 的基质材料和纳米颗粒的氯仿溶液中将含有基质材料和具有室温发光功能的纳米颗粒的发光层 141 沉积到 ITO 正极/玻璃基质层 142 上，并将其在氮气手套箱中于 70°C 至 100°C 下干燥。基质材料是聚(N-乙烯咔唑) (PVK, 基于总重的 49.5%重量比)和 2-(4-二苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD, 基于总重的 49.5%重量比)，并且纳米颗粒是 POSS(蓝色)₈ 和 POSS(橙色)₈(总共为基于总重的 1%重量比，以各种比例存在)。通过触针式轮廓仪测量的所得发光层 141 的厚度为 1200 Å 至 1300 Å。将包含喹啉铝(Alq₃)或 1,3,5-三[N-苯基苯并咪唑-2-基]苯(TPBI)的电子传输/注入层 144 热解沉积至发光层 141 上。然后在 2×10⁻⁶ 托的压力下将包含 Mg:Ag (10:1) 的 3300 Å 的负极层 143 蒸汽蒸发至电子传输/注入层 144 的表面上以产生有效面积为 0.1 cm² 的发光器件 140。

实施例 26

制备发光器件 150 (图 17): 用 100 nm 至 200 nm 的 ITO 涂覆玻璃基质。将 ITO 涂覆的基质切割成 1 平方英寸的片并使用丙酮、甲醇和异丙醇的连续超声波浴清洗。用厚的氧化硅绝缘层或通过酸浴浸蚀 ITO 装饰 ITO 正极以形成 ITO 正极/玻璃基质层 152。图案装饰后，再次进行相同的清洁过程，然后 RF 辅助的等离子灰化约 2 分钟。通过 1000 rpm 的旋涂法由 15 mg/mL 的基质材料和纳米颗粒的氯仿溶液中将含有基质材料和具有室温发光功能的纳米颗粒的发光层 151 沉积到 ITO 正极/玻璃基质层 152 上，并将其在氮气手套箱中于 70°C 至 100°C 下干燥。基质材料是聚(*N*-乙烯咔唑) (PVK, 基于总重的 49.5%重量比)和 2-(4-二苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD, 基于总重的 49.5%重量比)，并且纳米颗粒是 POSS(蓝色)₈ 和 POSS(橙色)₈(总共为基于总重的 1%重量比，以各种比例存在)。通过触针式轮廓仪测量的所得发光层 151 的厚度为 1200 Å 至 1300 Å。将包含浴铜灵(BCP)的空穴阻挡层 155 蒸发沉积至发光层 151 上。将含有喹啉铝(Alq₃)或 1,3,5-三[N-苯基苯并咪唑-2-基]苯(TPBI)的电子传输/注入层 154 热解沉积至空穴阻挡层 155 上。然后在 2×10^{-6} 托的压力下将包含 Mg:Ag (10:1) 的 3300 Å 的负极层 153 蒸汽蒸发至电子传输/注入层 154 的表面上以产生有效面积为 0.1 cm² 的发光器件 150。

实施例 27

制备发光器件 160 (图 18): 用 100 nm 至 200 nm 的 ITO 涂覆玻璃基质。将 ITO 涂覆的基质切割成 1 平方英寸的片并使用丙酮、甲醇和异丙醇的连续超声波浴清洗。用厚的氧化硅绝缘层或通过酸浴浸蚀 ITO 装饰 ITO 正极以形成 ITO 正极/玻璃基质层 162。图案装饰后，再次进行相同的清洁过程，然后 RF 辅助的等离子灰化约 2 分钟。将包含聚乙撑二氧化噻吩(PEDOT)/聚苯乙烯磺酸(PSS)的空穴注入/平滑层 166 旋涂至 ITO 正极/玻璃基质层 162 的表面上。通过 1000 rpm 的旋涂法由 15 mg/mL 的基质材料和纳米颗粒的氯仿溶液中将包含基质材料和具有室温发光功能的纳米颗粒的发光层 161 沉积到空穴注入/平滑层 166 上，并将其在氮气手套箱中于 70°C 至 100°C 下干燥。基质材料是聚(*N*-乙烯咔唑) (PVK, 基于

总重的 49.5%重量比)和 2-(4-二苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD, 基于总重的 49.5%重量比), 并且纳米颗粒是 POSS(蓝色)₈ 和 POSS(橙色)₈ (总共为基于总重的 1%重量比, 以各种比例存在)。通过触针式轮廓仪测量的所得发光层 161 的厚度为 1200 Å 至 1300 Å。将包含浴铜灵(BCP)的空穴阻挡层 165 蒸发沉积至发光层 161 上。将包含喹啉铝(Alq₃)或 1,3,5-三[N-苯基苯并咪唑-2-基]苯(TPBI)的电子传输/注入层 164 热解沉积至空穴阻挡层 165 上。然后在 2×10^{-6} 托的压力下将包含 Mg:Ag (10:1) 的 3300 Å 的负极层 163 蒸汽蒸发至电子传输/注入层 164 的表面上以产生有效面积为 0.1 cm² 的发光器件 160。

本领域技术人员应当理解, 在不偏离本发明范围的情况下可对上述方法进行多种省略、增加和修改, 并且所有这样的修改和改变被认为落入本发明的范围内。

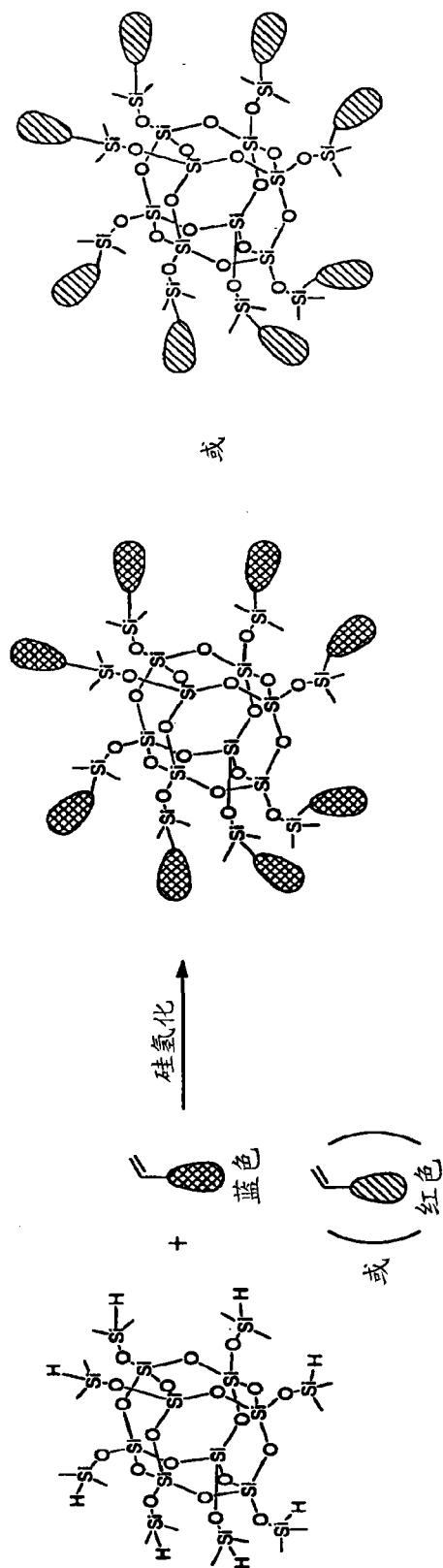
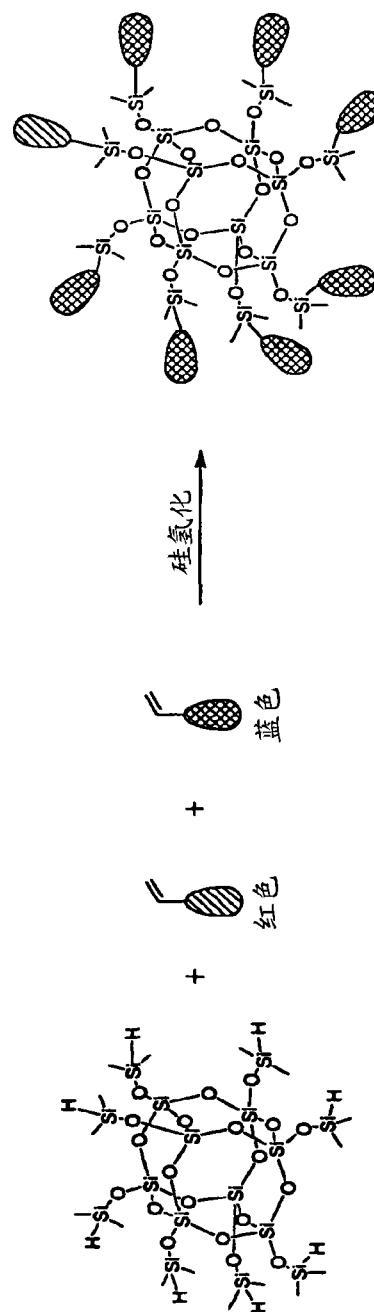
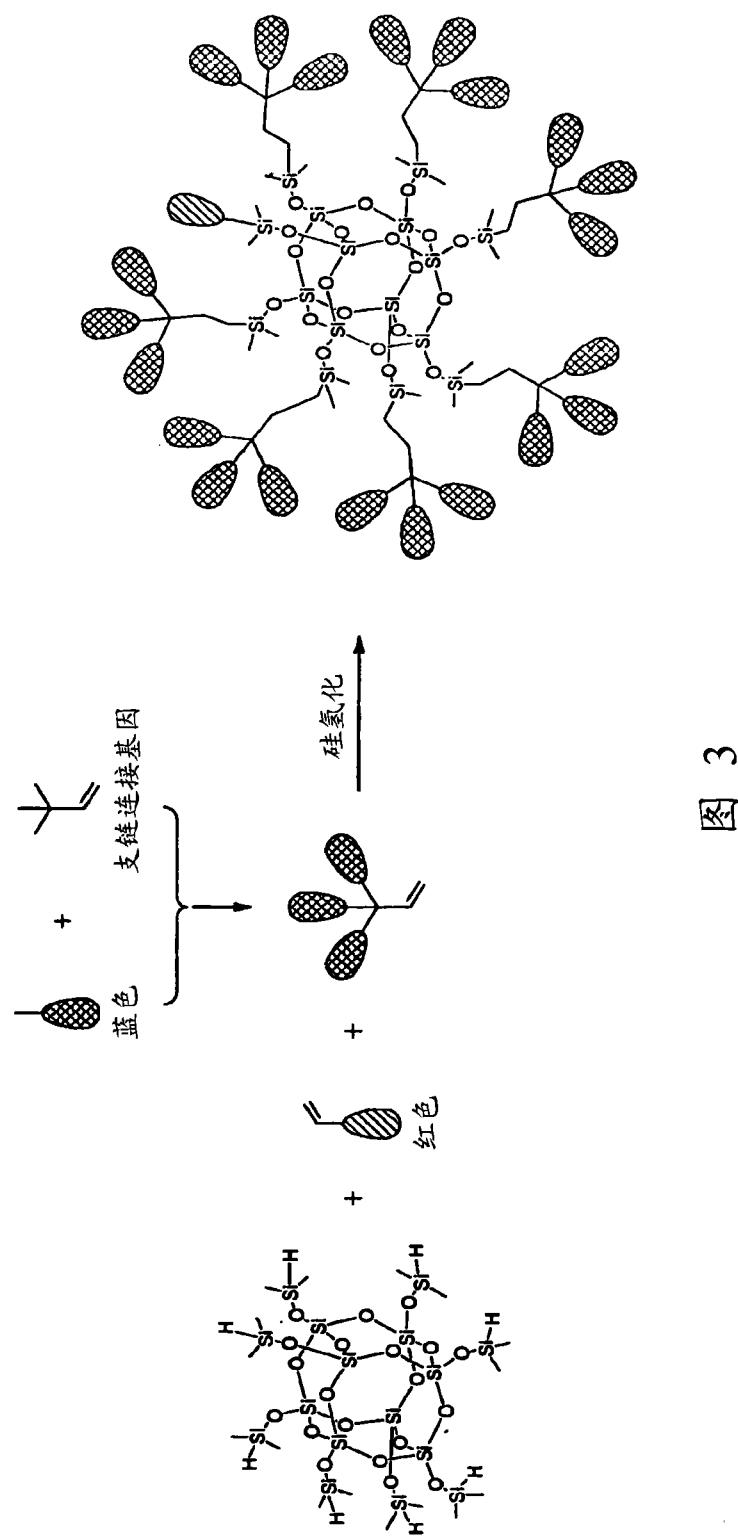


图 1





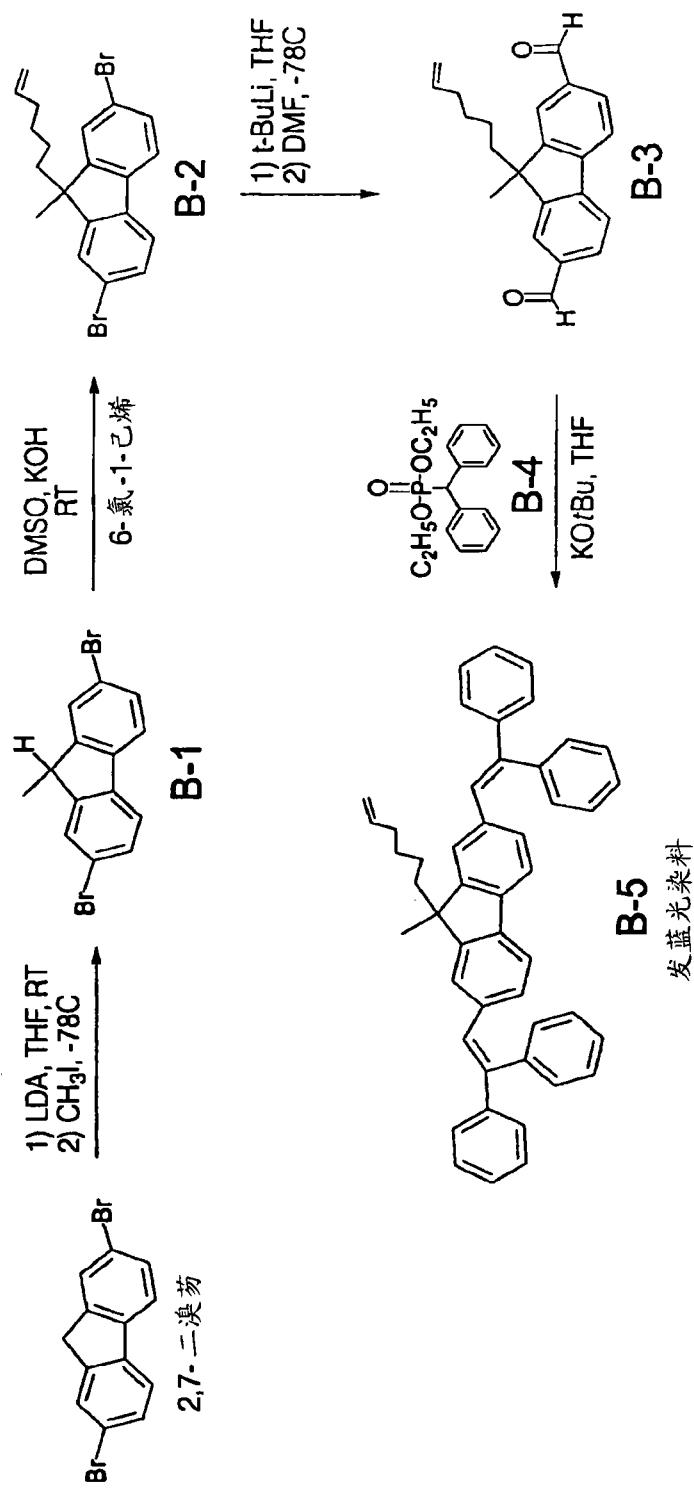


图 4

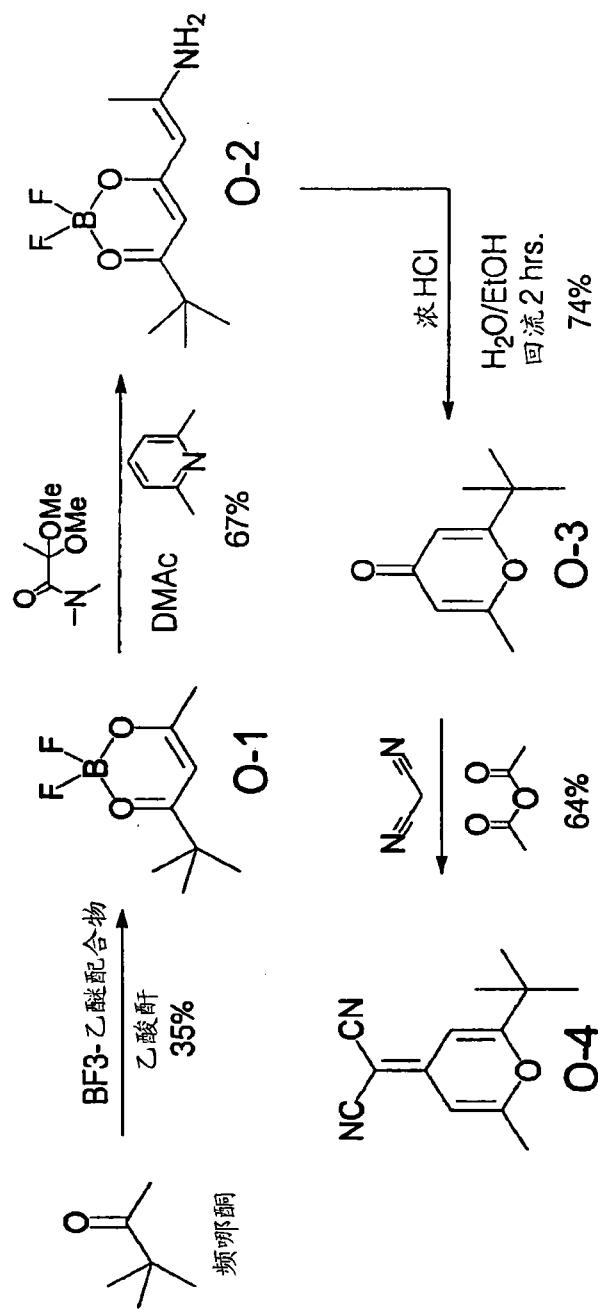


图 5

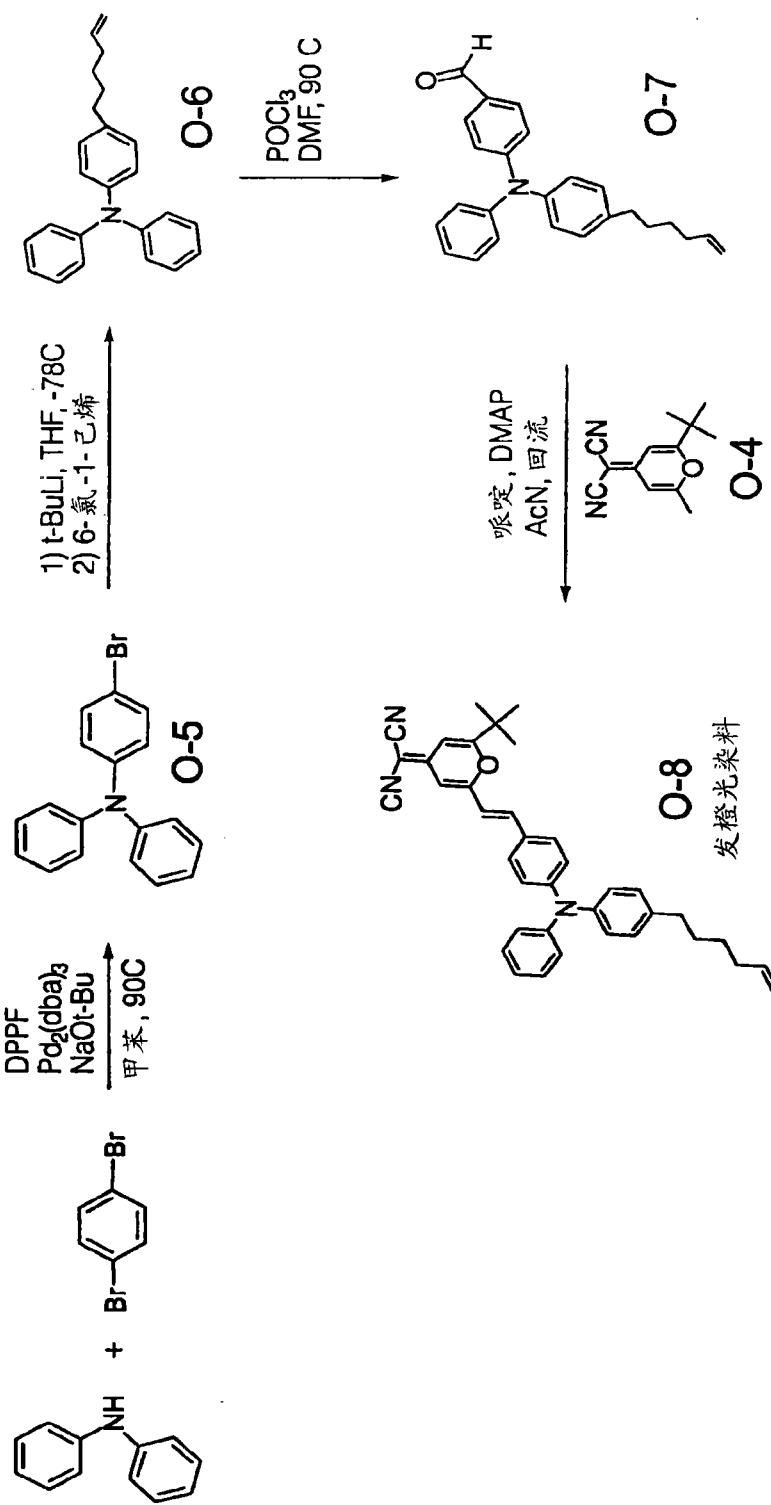
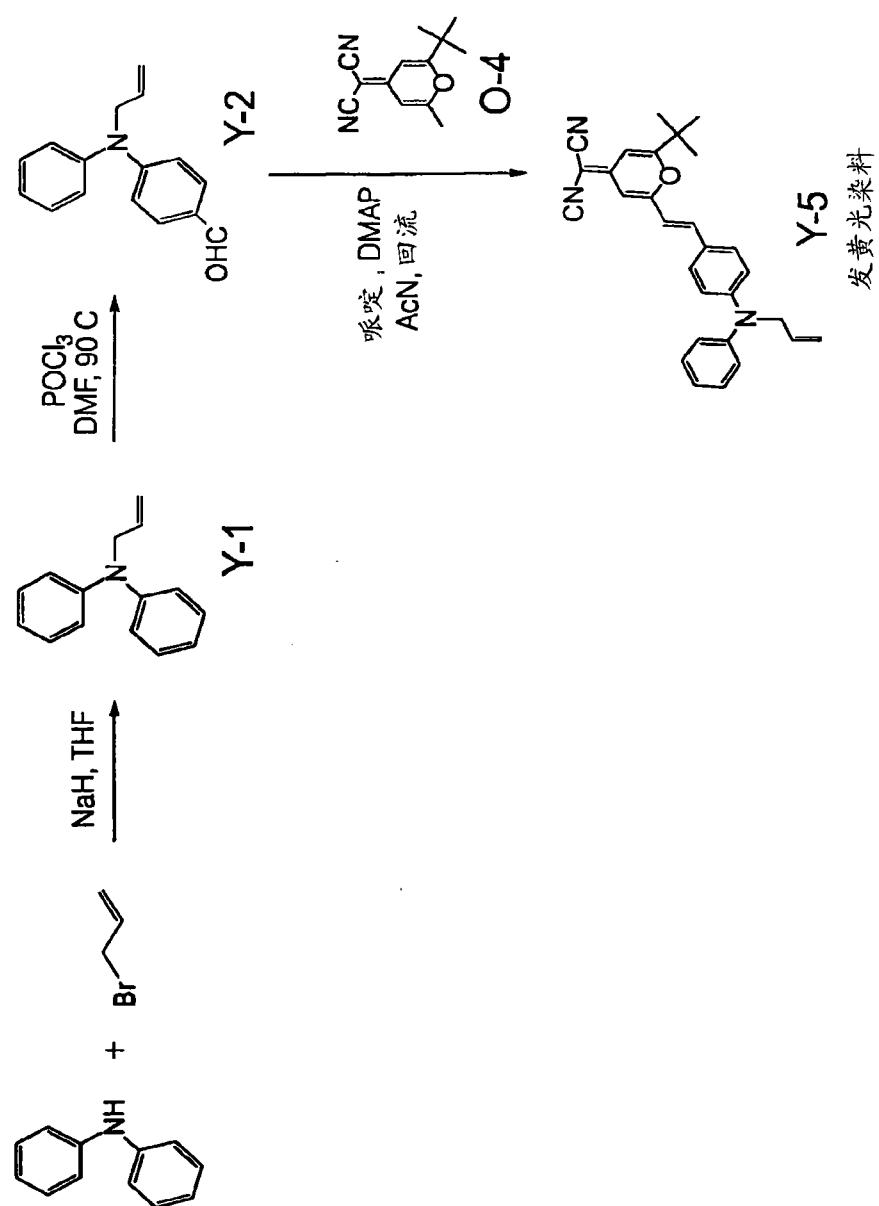


图 6



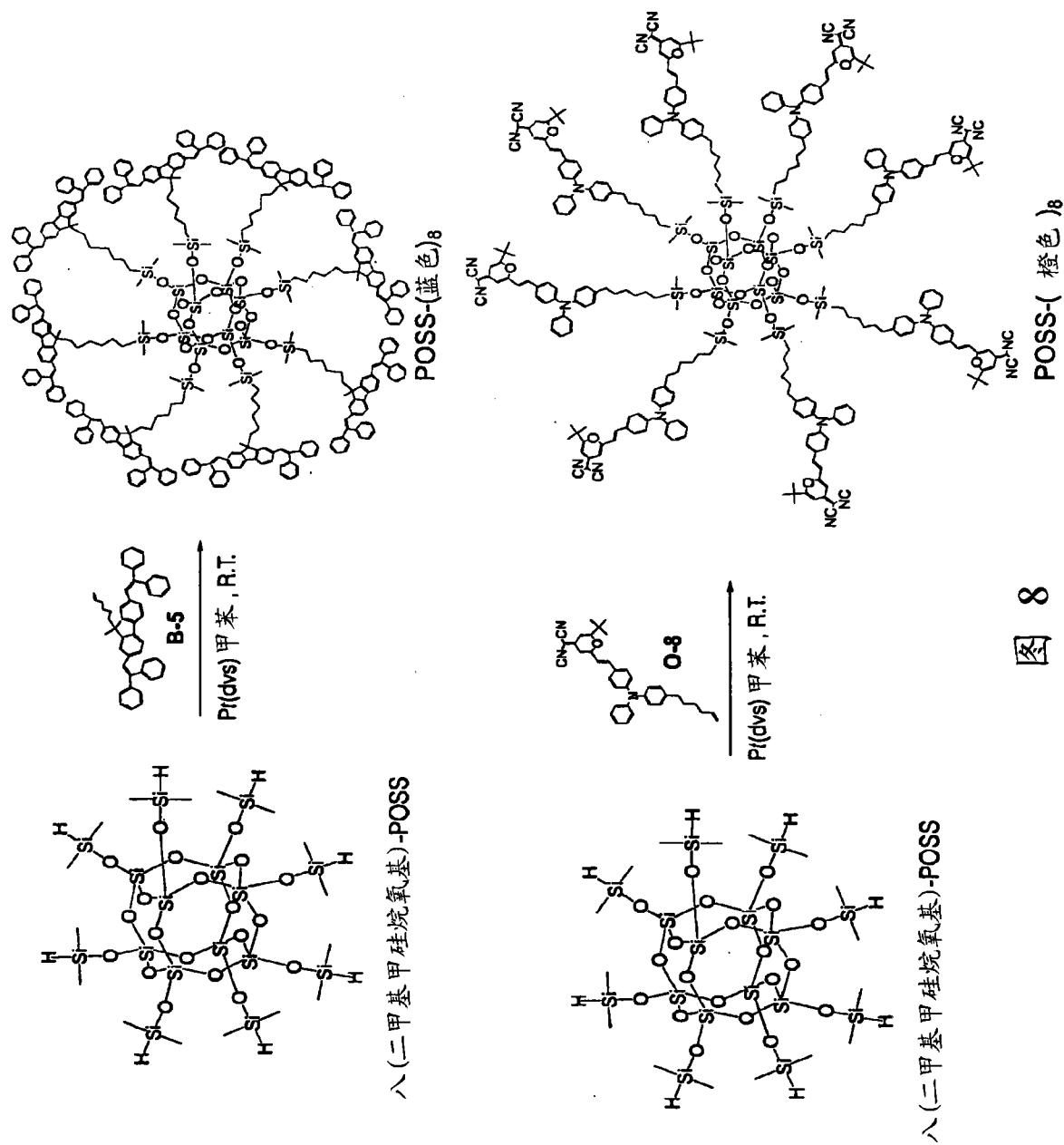


图 8

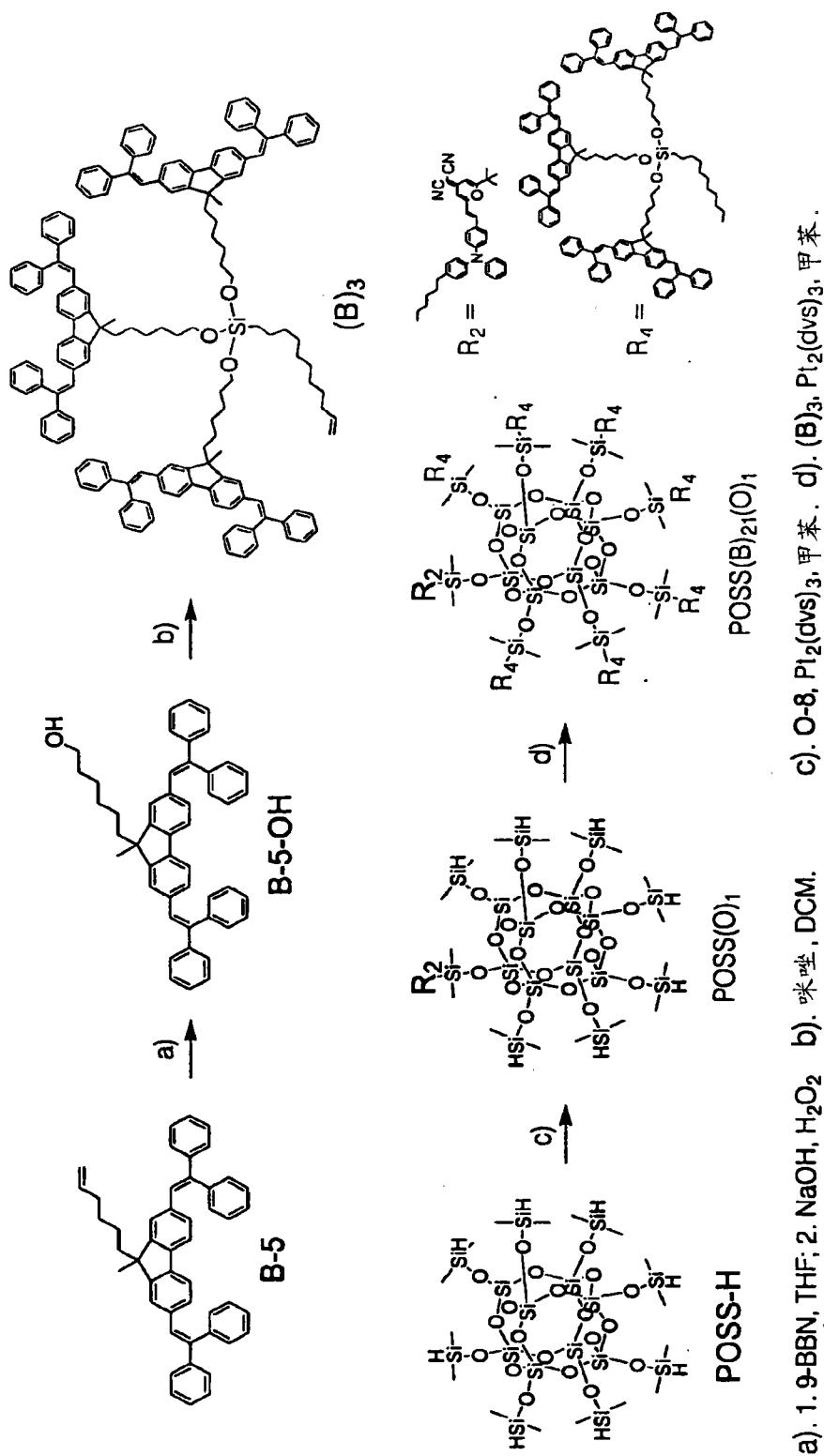


图 9

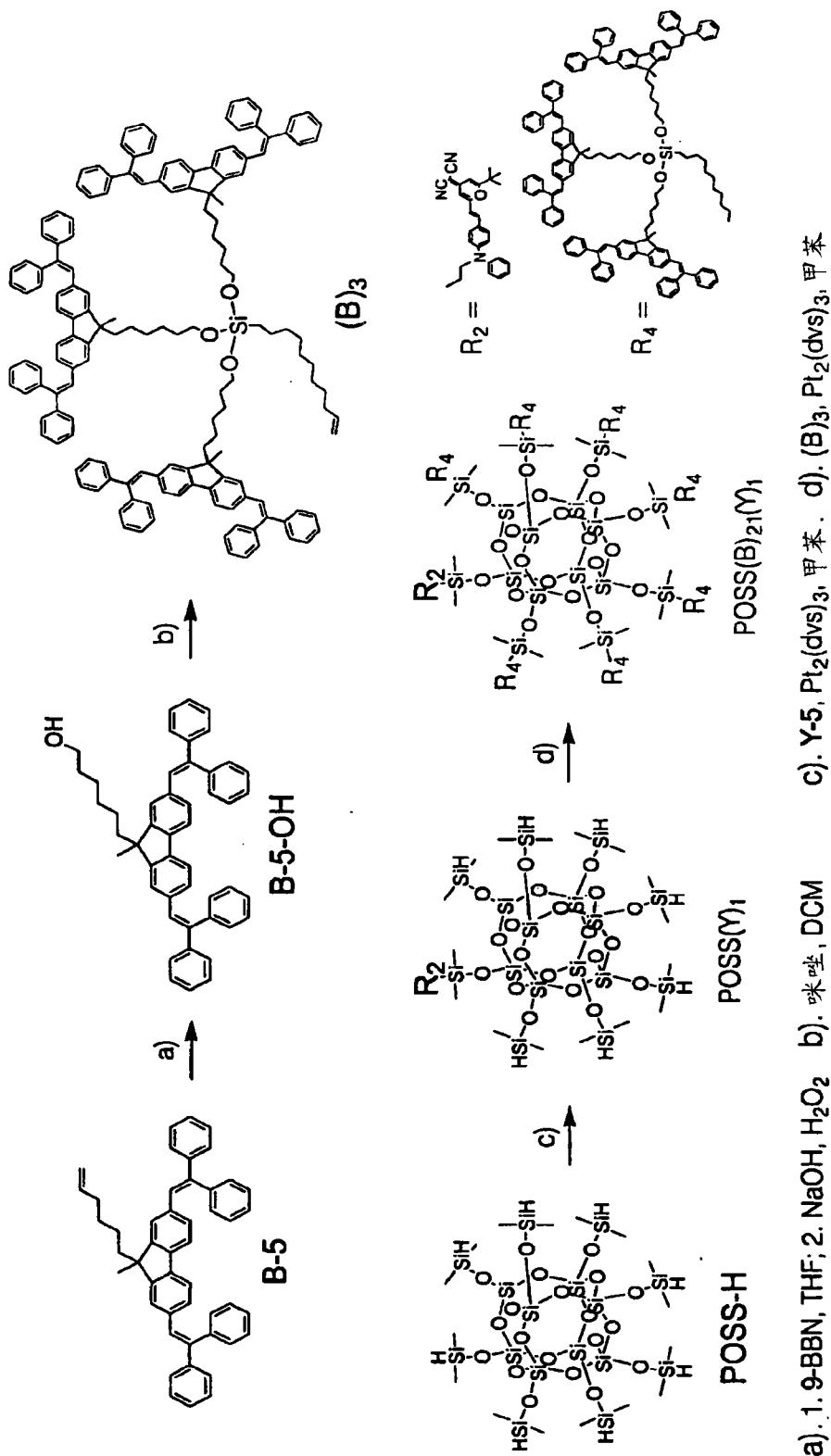


图 10

a). 1. 9-BBN, THF; 2. NaOH, H_2O_2 b). 咪唑, DCM c). $Y-5, Pt_2(dvsi)_3$, 甲苯 d). $(B)_3, Pt_2(dvsi)_3$, 甲苯

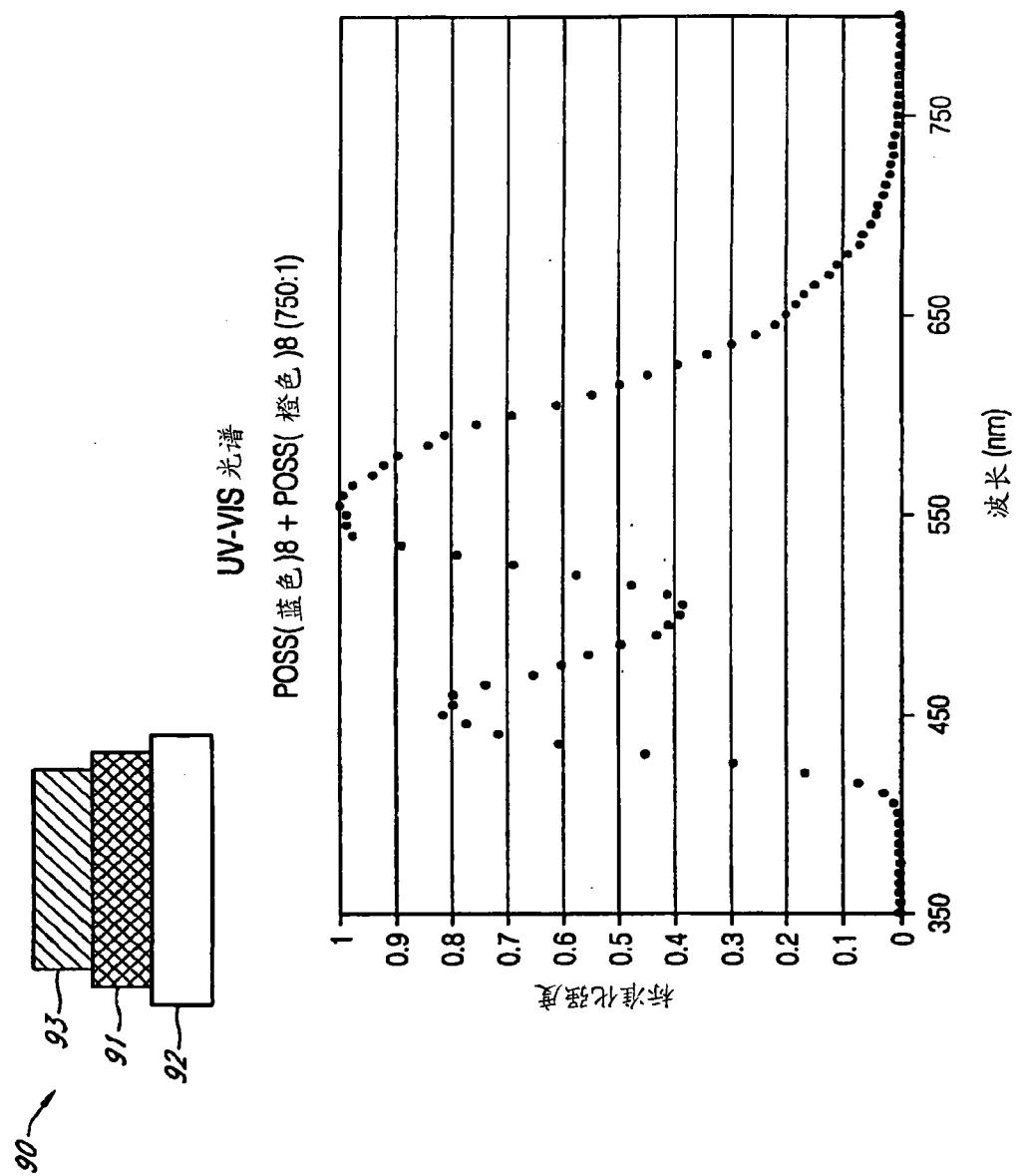


图 11

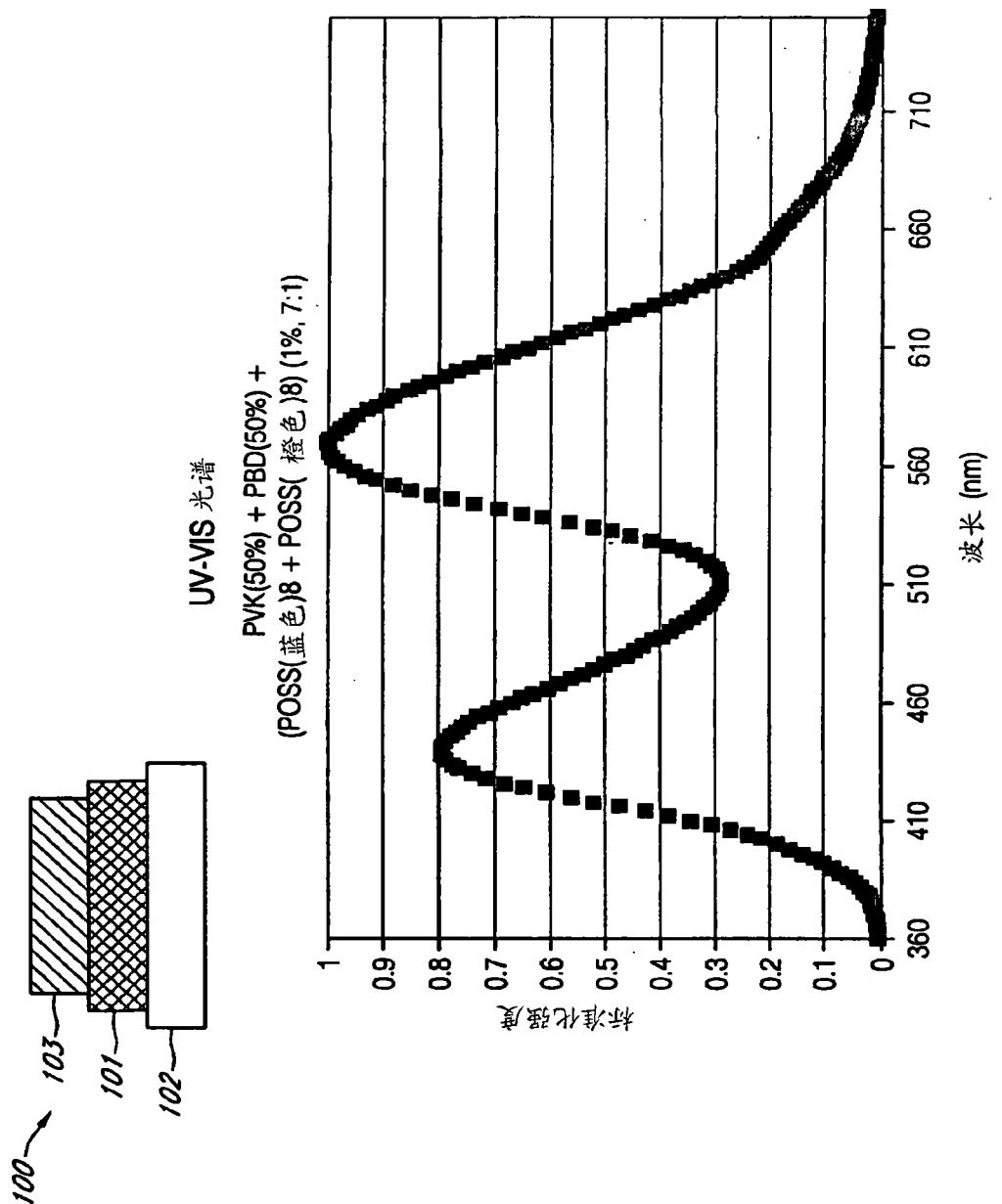
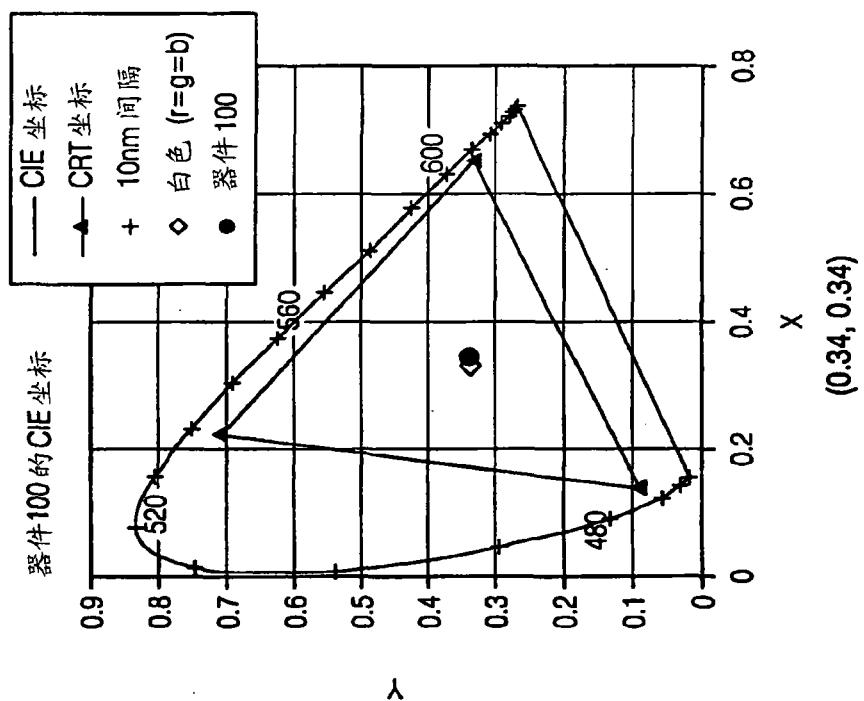


图 12

CIE 图

图 13
(0.34, 0.34)

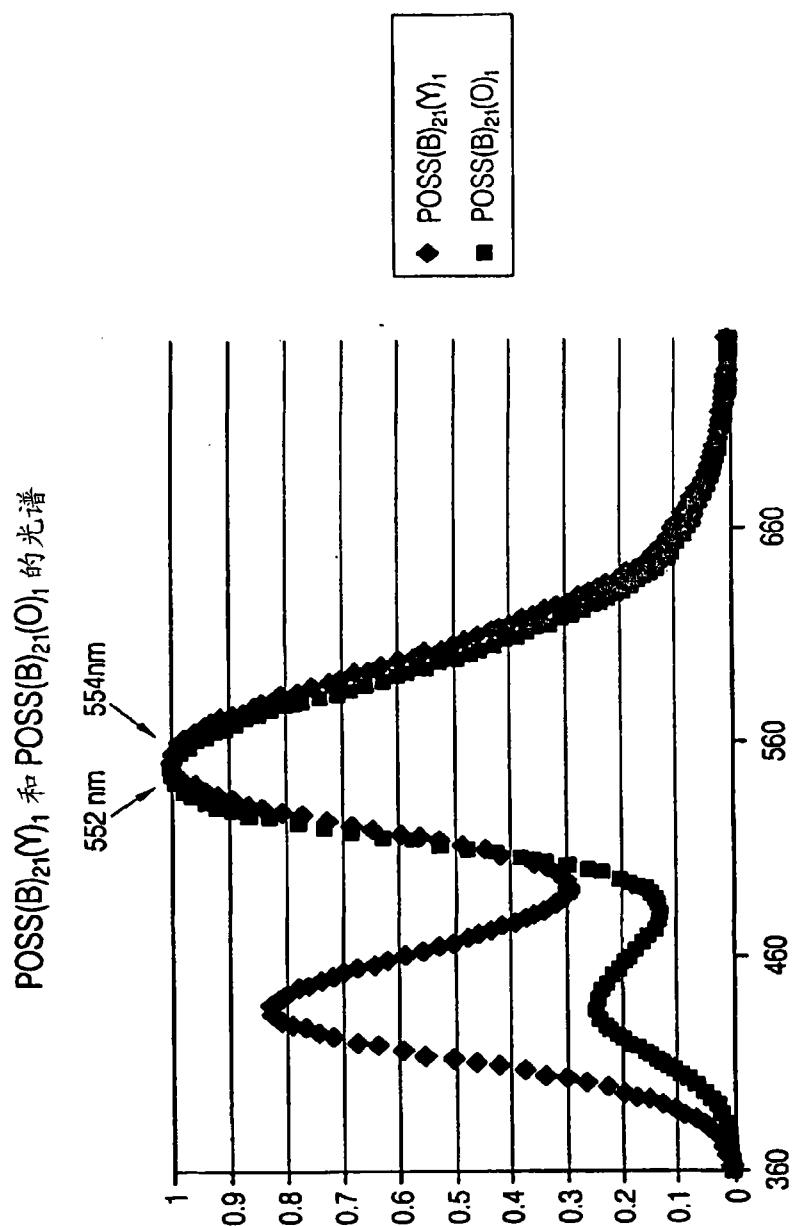


图 14

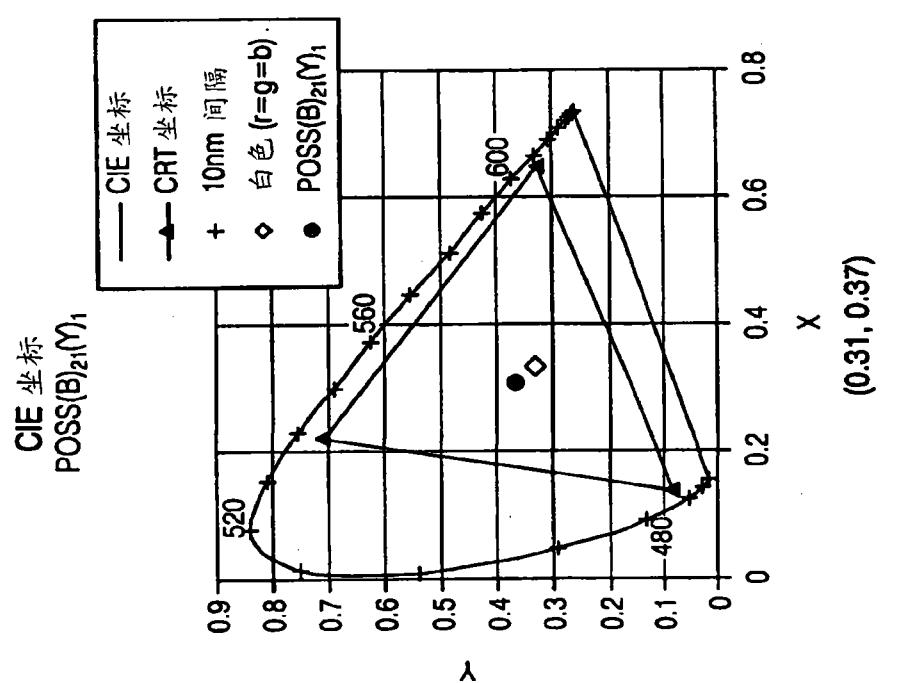


图 15A

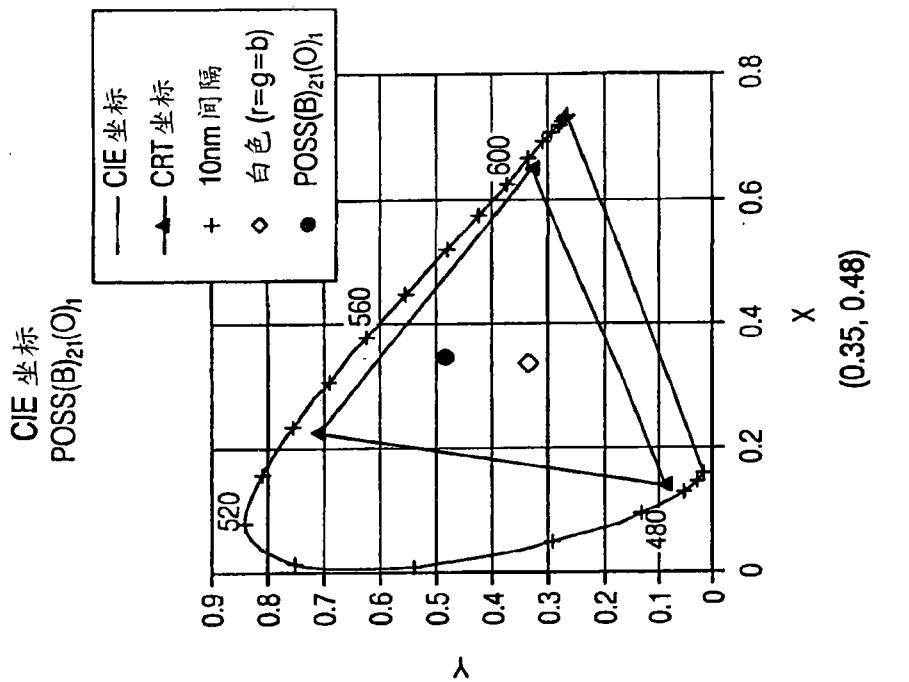


图 15B

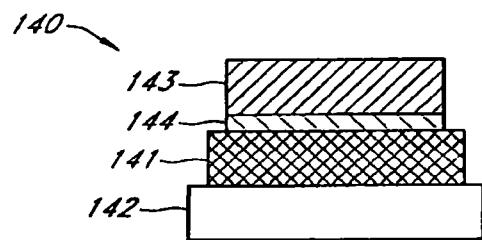


图 16

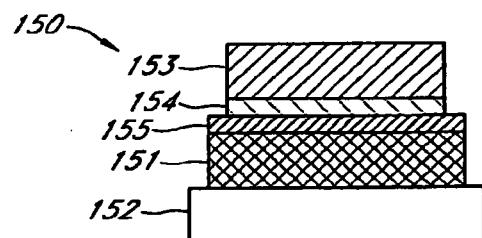


图 17

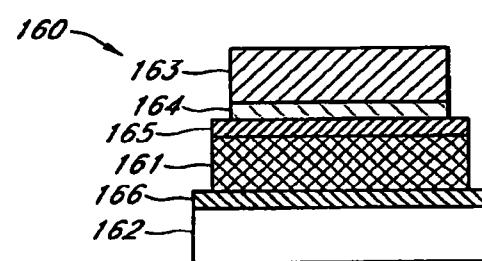


图 18